


SEAL OF THE UNIVERSITY OF CALIFORNIA
LET THERE BE LIGHT
1868

v

 ?em.

Jahresbericht

über die Fortschritte

der

reinen, pharmaceutischen und technischen

Chemie,

Physik, Mineralogie und Geologie.

Bericht über die Fortschritte

der

Chemie und verwandter Theile anderer Wissenschaften.

Für 1863.

Giessen.
J. Ricker'sche Buchhandlung.
1864.

Jahresbericht

über die Fortschritte

der

Chemie

und verwandter Theile anderer Wissenschaften.

Unter Mitwirkung von

C. Bohn, Th. Engelbach, A. Knop

herausgegeben von

Heinrich Will.

Für 1863.

Giessen.

J. Ricker'sche Buchhandlung.

1864.

[illegible]

Für den vorliegenden Jahresbericht über die Fortschritte der Chemie und verwandter Theile anderer Wissenschaften haben bearbeitet:

Prof. Bohn den Bericht über die auf specifische Wärme und specifisches Volum bezüglichen Untersuchungen von Groshans, Pape und Regnault;

Prof. Engelbach den Bericht über die anderen Theile der physikalischen Chemie, über allgemeine Chemie, einen Theil der unorganischen Chemie und über technische Chemie;

Prof. Will, aufser der Redaction des Ganzen, den Bericht über einen Theil der unorganischen Chemie, über die gesammte organische Chemie und über analytische Chemie;

Prof. Knop, den Bericht bezüglich der Krystallographie, Mineralogie und chemischen Geologie.

Die Zusammenstellung der Litteratur wurde zum Theil von Prof. Kopp, zum Theil von Prof. Engelbach besorgt.

H. Will.

Inhaltsverzeichnifs.

Allgemeine und physikalische Chemie.

Unorganische Chemie.

Organische Chemie.

Analytische Chemie.

Technische Chemie.

Mineralogie.

Chemische Geologie.

Den in diesem Jahresberichte gebrauchten Formeln liegen folgende Zeichen und Gewichte zu Grund :

Aluminium	Al=13,7	Kohlenstoff	C=6 Θ=12	Silber	Ag=108
Antimon	Sb=122	Kupfer	Cu=31,7	Silicium	Si=14 [3] Si=21 [4] Si=28 [5]
Arsen	As=75	Lanthan	La=46,4		
Baryum	Ba=68,5	Lithium	Li=7	Stickstoff	N=14
Beryllium	Be=4,7 [1] Be=7,0 [2]	Magnesium	Mg=12	Strontium	Sr=43,8
		Mangan	Mn=27,5	Tantal	Ta=68,8 [6]
Blei	Pb=103,5	Molybdän	Mo=48	Tellur	Te=64
Bor	B=10,9	Natrium	Na=23	Thallium	Tl=204
Brom	Br=80	Nickel	Ni=29,4	Thorium	Th =59,16 =57,86 [7]
Cadmium	Cd=56	Niobium	Nb=48,8		
Cäsium	Cs=133	Norium	No		Th =118,3 =115,7 [8]
Calcium	Ca=20	Osmium	Os=99,6		
Cerium	Ce=46	Palladium	Pd=53,3	Titan	Ti=25
Chlor	Cl=35,5	Phosphor	P=31	Uran	U=60
Chrom	Cr=26,1	Platin	Pt=98,7	Vanadium	V=68,6
Dianium	Di	Quecksilber	Hg=100 Ħg=200	Wasium (?)	Ws
Didym	D=47,5			Wismuth	Bi=210
Eisen	Fe=28	Rhodium	Rh=52,2	Wolfram	W=92 W̶=153,28 [10]
Fluor	Fl=19	Rubidium	Rb=85,4		
Gold	Au=197	Ruthenium	Ru=52,2	Yttrium	Y
Indium	In	Sauerstoff	O=8 Θ=16	Zink	Zn=32,6 Ƶn=65
Jod	J=127				
Iridium	Ir=99	Schwefel	S=16 S̶=32	Zirkonium	Zr=22,4 [11] Zr=33,6 [12] Zr=44,8 [13]
Kalium	K=39				
Kobalt	Co=29,4	Selen	Se=39,7		

1) Wenn Beryllerde = BeO. — 2) Wenn Beryllerde = Be_2O_3. — 3) Wenn Kieselsäure = SiO_2. — 4) Wenn Kieselsäure = SiO_3. — 5) Wenn Kieselsäure = $Si\Theta_2$. — 6) Wenn Tantalsäure = TaO_2. — 7) Wenn Thorerde = ThO. — 8) Wenn Thorerde = ThO_2. — 9) Wenn Wolframsäure = WO_3. — 10) Wenn Wolframsäure = W̶O_3. — 11) Wenn Zirkonerde = ZrO. — 12) Wenn Zirkonerde = Zr_2O_3. — 13) Wenn Zirkonerde = ZrO_2.

Alle Temperaturangaben beziehen sich, wofern nicht ausdrücklich das Gegentheil ausgesprochen ist, auf die hunderttheilige Scale.

Abkürzungen in den Citaten.

Eine eingeklammerte Zahl hinter einer Abkürzung bedeutet, dafs die citirte Bandzahl die einer 2., 3. . . . Reihe [Folge, série, series] ist.

Ann. Ch. Pharm.	bedeutet :	Annalen der Chemie u. Pharmacie, herausgegeben von Wöhler, Liebig u. Kopp. — Leipzig u. Heidelberg.
Ann. ch. phys.	„	Annales de chimie et de physique, par Chevreul, Dumas, Pelouze, Boussingault, Regnault. — Paris.
Ann. min.	„	Annales des mines, rédigées par les ingénieurs des mines. — Paris.
Arch. Pharm.	„	Archiv der Pharmacie, herausgegeben von L. Bley u. H. Ludwig. — Hannover.
Berl. Acad. Ber.	„	Monatsberichte der Academie der Wissenschaften zu Berlin.
Bull. géol.	„	Bulletin de la société géologique de France. — Paris.
Bull. soc. chim. *)	„	Bulletin de la société chimique de Paris; comprenant outre le compte rendu des travaux de la société l'analyse des mémoires de chimie pure; par M. M. J. Bouis, Ch. Friedel, Fr. Leblanc, A. Wurtz.
Chem. Centr.	„	Chemisches Centralblatt, redigirt von R. Arendt. — Leipzig.
Chem. News	„	Chemical News, edited by W. Crookes. — London.
Chem. Soc. J.	„	The Journal of the Chemical Society of London. — London.
Compt. rend.	„	Comptes rendus hebdomadaires des séances de l'académie des sciences. — Paris.
Dingl. pol. J.	„	Polytechnisches Journal, herausgegeben von E. M. Dingler. — Augsburg.
Jahrb. Min.	„	Neues Jahrbuch für Mineralogie, Geologie und Paläontologie; von G. Leonhard u. H. B. Geinitz. — Stuttgart.
Instit.	„	L'Institut; section des sciences mathématiques, physiques et naturelles. Dirigé par Arnoult. — Paris.
J. pharm.	„	Journal de pharmacie et de chimie, par Boullay, Bussy, Henry, F. Boudet, Cap, Boutron-Charlard, Fremy, Guibourt, Buignet, Gobley, L. Soubeiran et Poggiale. — Paris.
J. pr. Chem.	„	Journal für practische Chemie, herausgegeben von O. L. Erdmann u. G. Werther. — Leipzig.
Lond. R. Soc. Proc.	„	Proceedings of the Royal Society of London.

*) Mit dem Jahrgang 1864 beginnt von dieser Zeitschrift eine neue Reihe [2] und der in diesem Jahresbericht mit VI bezeichnete Band wird von nun an = [2] I.

N. Arch. ph. nat.	bedeutet:	Archives des sciences physiques et naturelles; nouvelle période. — Genève.
N. Jahrb. Pharm.	„	Neues Jahrbuch für Pharmacie; herausgegeben von F. Vorwerk. — Speyer.
N. Petersb. Acad. Bull.	„	Bulletin de l'académie des sciences de St.-Pétersbourg.
N. Repert. Pharm.	„	N. Repertorium für Pharmacie; herausgegeben von Buchner. — München.
Pharm. J. Trans.	„	Pharmaceutical Journal and Transactions. — London.
Phil. Mag.	„	The London, Edinburgh and Dublin Philosophical Magazine and Journal of Science, conducted by D. Brewster, R. Kane and W. Francis. — London.
Phil. Trans.	„	Philosophical Transactions of the Royal Society of London. — London.
Pogg. Ann.	„	Annalen der Physik und Chemie; herausgegeben von J. C. Poggendorff. — Berlin.
Rep. Br. Assoc.	„	Report of the ... Meeting of the British Association for the Advancement of Science. — London.
Rép. chim. appliquée	„	Répertoire de chimie appliquée, rédigé par Barreswil. — Paris.
Russ. Zeitschr. Pharm.	„	Pharmaceutische Zeitschrift für Rußland; herausgegeben von der pharmaceut. Gesellschaft in St. Petersburg.
Scheik. Onderz.	„	Scheikundige Verhandelingen en Onderzoekingen, uitgegeven door G. J. Mulder. — Rotterdam.
Schmidt's Jahrb. d. ges. Med.	bedeutet:	Schmidt's Jahrbücher der gesammten Medicin, redigirt von Richter u. Winter. — Leipzig.
Sill. Am. J.	bedeutet:	The American Journal of Science and Arts, conducted by B. Silliman, B. Silliman jr. and J. D. Dana. — Newhaven.
Vierteljahrsschr. pr. Pharm.	bedeutet:	Vierteljahrsschr. für practische Pharmacie; herausgegeben von Wittstein. — München.
Wien. Acad. Ber.	bedeutet:	Sitzungsberichte der mathematisch-naturwissenschaftlichen Klasse der Academie der Wissenschaften zu Wien.
Zeitschr. anal. Chem.	„	Zeitschrift für analytische Chemie; herausgegeben von R. Fresenius. — Wiesbaden.
Zeitschr. Chem. Pharm.	bedeutet:	Zeitschrift für Chemie und Pharmacie, herausgegeben von E. Erlenmeyer. — Heidelberg.



Allgemeine und physikalische Chemie.

M. A. Gaudin (1) hat Seine in früheren Jahresberichten (2) besprochenen Ansichten über die moleculare Morphogenie in einer „mathematischen Theorie der chemischen Verbindungen und der Krystallogenie" zusammengefafst, in welcher Er zeigt, wie die einzelnen Atome sich in linearen Reihen anordnen, wie durch eine Aneinanderlagerung solcher paralleler linearer Atomreihen Molecüle entstehen und wie Gruppen von Molecülen, deren Axen (mit Ausnahme des regulären Systems) immer parallel sind, Krystalle bilden. Ein ausführlicheres Eingehen auf Seine Ansichten gestatten die Grenzen dieses Berichtes nicht. Krystallogenie.

Scacchi (3) hat die Polyedrie der Krystalle, d. h. die Abweichung, welche die Lage der Krystallflächen von der den krystallographischen Gesetzen entsprechend berechneten zeigen kann (auch die gekrümmten Flächen und die strahligen Aggregate gehören dahin), einer umfassenden Untersuchung unterworfen. Bestimmte Ursachen dieser Abweichungen haben sich jedoch nicht ergeben. Krystallographie.

Von den verschiedenen möglichen Methoden das hexagonale Krystallsystem aufzufassen und dem Calcül zu unter-

(1) Compt. rend. LVII, 42; Instit. 1863, 215. — (2) Vgl. insbesondere Jahresber. f. 1847-48, 29; f. 1857, 4. — (3) Aus Zeitschr. der deutsch. geolog. Gesellschaft XV, 19 kurze Anzeige in N. Jahrb. Min. 1863, 469.

Krystallographie.

werfen hat A. Schrauf (1) diejenige rechnend durchgeführt, welcher ein so beschaffenes rechtwinkeliges, trimetrisches Axenkreuz zu Grunde liegt, dafs eine hexagonale Pyramide P auf es bezogen, als eine rhombische Combination $P . 2\breve{P}\infty$ erscheint.

Wie früher A. Weifs (2) für die Grundstoffe und A. Schrauf (3) für die Sauerstoffsalze mit Einer Säure und Einer Basis, so hat jetzt L. Ditscheiner (4) die vorhandenen physikalischen und krystallographischen Beobachtungen für die meisten künstlich dargestellten Verbindungen revidirt und zusammengestellt.

Krystallophysik.

von Kobell (5) hat die Erscheinungen des Asterismus, welche Brewster an Krystallen des regulären, hexagonalen und quadratischen Systems durch leichtes Aetzen mit Wasser oder verdünnten Säuren oder auch durch Rauhschleifen hervorgerufen und beobachtet hatte, ebenfalls an Krystallen dieser Systeme, sowie an solchen des rhombischen und der monoklinometrischen Systeme untersucht, bei welchen es Brewster nicht gelungen war, deutliche Bilder zu erhalten.

Beziehungen zwischen Krystallform und Zusammensetzung.

Rammelsberg (6) entwickelt Seine Ansichten über Heteromorphie elementarer Körper. Er versteht darunter die Fähigkeit dieser, nicht etwa in chemischer Verbindung, sondern entweder für sich oder auch als isomorphe Mischungen andere Krystallformen anzunehmen, als in welchen sie unter den gewöhnlichen Bedingungen für sich vorzukommen pflegen. Von diesem Gesichtspunkte aus hält

(1) Wien. Acad. Ber. XLVIII (2. Abth.), 250. — (2) Vgl. Jahresber. f. 1860, 18. — (3) Ebendaselbst. — (4) Wien. Acad. Ber. XLVIII (2. Abth.), 370. — (5) Aus d. Sitzungsberichten der bair. Academie d. Wissenschaften, vom 10. Jan. 1863, auszugsweise in J. pr. Chem. LXXXVIII, 397; Jahrb. Min. 1863, 714. — (6) Berl. Acad. Ber. 1863, 188 ff. In einer Abhandl. „über die chemische Natur des Roheisens und die Heteromorphie der Metalle in ihren isomorphen Mischungen"; J. pr. Chem. LXXXIX, 393; Arch. Pharm. [2] CXVI, 201; Chem. Centr. 1863, 553; Dingl. pol. J. CLXX, 193.

Beziehungen zwischen Krystallform und Zusammensetzung.

Er die als : Speifskobalt, Tesseralkies, Weifsnickelkies, Rothnickelkies und Antimonnickel benannten Mineralien nicht für constante chemische und durch ihre Krystallformen characterisirte Verbindungen, sondern für isomorphe Mischungen von gewöhnlich regulären und rhomboëdrischen Metallen, welche in den ersteren beiden Mineralien die reguläre, im dritten die rhombische und den letzten beiden die hexagonale Krystallform angenommen hätten. Aehnliches finde statt bei einem Schlackenwalder Hüttenproduct, welches nach Seiner Analyse als eine Legirung von 80,83 Zinn und 18,91 Kupfer (= 3 Cu, 7 Sn) anzusehen sei und weder die reguläre Gestalt des Kupfers noch die quadratische des Zinns, sondern eine hexagonale Prismenform besäfse. Eine andere Legirung (Hüttenproduct von Schlackenwalde) habe bei Seiner Analyse 92,01 Zinn und 8,05 Eisen ergeben und dabei eine quadratische Krystallform angenommen, wie auch bekanntlich gewisse Gold-Zinnlegirungen (1) und selbst das zinnfreie Gold-Amalgam von Mariposa (2) dem quadratischen System angehörten. Als Typus einer rhombischen Gruppe von Metallgemischen betrachtet Rammelsberg das Antimonsilber (Ag_4Sb bis Ag_6Sb), mit welchem die durch Zusammenschmelzen von Zink und Antimon erhaltenen Mischungen (3) (Zn_2Sb und Zn_3Sb), wie auch eine früher beschriebene (4) von Cu, Ni_8, Bi_5, wahrscheinlich auch das rhombische Arsenikeisen isomorph seien. Da das Spiegeleisen chemisch keine wesentlichen Unterschiede von grauem Roheisen wahrnehmen läfst, wahrscheinlich aber rhombisch krystallisirt, glaubt Rammelsberg die Verschiedenheiten beider in einer Heteromerie des Eisens und seiner wesentlichen Constituenten (Kohle, Phosphor, Sili-

(1) Vgl. Jahresber. f. 1861, 316. — (2) Vgl. Zeitschr. d. deutsch. geol. Gesellsch. VI, 243. — (3) Vgl. Pogg. Ann. XCVI, 584. — (4) Vgl. Jahresber. f. 1856, 389.

cium) suchen zu müssen. Vgl. den Bericht über unorganische Chemie bei Eisen.

Beziehungen zwischen Krystallform und Zusammensetzung.

H. Kopp (1) bespricht — anschliefsend an Marignac's (2) Entdeckung des Isomorphismus von Verbindungen, welchen bei Zugrundelegung der Aequivalentgewichte der Elemente und der früher herrschenden Ansichten die Formeln CuFl, $TiFl_2$ und CuO, WO_3 + CuFl, WFl_3 zukommen, nach den neueren Ansichten über die Atomgewichte der Elemente aber die analogen Formeln $CuTiFl_6$ und $CuWO_2Fl_4$, und welche ein neues Beispiel für die Möglichkeit der isomorphen Vertretung gleicher Anzahlen ungleichäquivalentiger Atome verschiedener Elemente liefert, — diesen ähnliche Beziehungen unter gewissen Gruppen von Körpern, deren Aehnlichkeit in der Krystallform bei nicht analoger Zusammensetzung (so lange man die Atomgewichte der Elemente den Aequivalentgewichten derselben proportional setzte) man für eine zufällige (für einen s. g. geometrischen (3) oder krystallographischen (4) Isomorphismus) hielt. Er zeigt, wie bei diesen Körpern Analogieen in der chemischen Zusammensetzung hervortreten, wenn man ihre Aequivalentformeln in atomistische Formeln übersetzt, und dafs sowohl die specifischen Volume (5), wie auch die Atomwärmen (die Producte aus den specifischen Wärmen in die Atomgewichte) im Allgemeinen annähernd gleich grofs sind. Es gilt diefs für :

(1) Ann. Ch. Pharm. CXXV, 371; Chem. Centr. 1863, 1050; Bull. soc. chim. V, 601. — (2) S. diesen Jahresbericht bei Wolfram. — (3) Vgl. Jahresber. f. 1857, 7. — (4) Vgl. Lehrbuch der physikalischen und theoretischen Chemie von H. Buff, H. Kopp und F. Zamminer, 2. Aufl., 2. Abth., S. 158. — (5) Kopp fand bei neueren Bestimmungen das spec. Gew. der salpeters. Salze unter Anwendung von s. g. Benzol gegen Wasser von 15° als Einheit für das Natronsalz = 2,236; für das Kalisalz = 2,105; für das überchlors. Kali gegen Wasser von 12° als Einheit in zwei Versuchen = 2,528 u. 2,550; für übermangans. Kali in zwei Versuchen = 2,709 u. 2,710.

	Aequivalentformeln		Atomist. Formeln	Atomgew.	Spec. Gew.	Spec. Volum
{Kupferglanz	$Cu_2Cu_2S_2$ o. (Cu_2S)	=	ꞒuꞒuS	158,8	5,71	27,8
{Silberkupferglanz	Cu_2AgS_2	=	ꞒuAgS	203,4	6,26	32,5
{Ueberchlors. Kali	KO, ClO_7	=	$KCl\Theta_4$	138,6	2,54	54,6
{Uebermangans. Kali	KO, Mn_2O_7	=	$KMn\Theta_4$	158,1	2,71	58,8
{Salpeters. Kali	KO, NO_5 = KNO_6	=	$KN\Theta_3$	101,1	2,11	47,9
{Kohlens. Baryt	2(BaO, CO_2) = $Ba_2C_2O_6$	=	BaꞒΘ_3	197,0	4,30	45,8
{Salpeters. Natron	NaO, NO_5 = $NaNO_6$	=	$NaN\Theta_3$	85,0	2,24	37,9
{Kalkspath	2(CaO, CO_2) = $Ca_2C_2O_6$	=	ꞒaꞒΘ_3	100,0	2,72	36,8

Kopp fügt jedoch hinzu, daſs eine derartige Vertretung ein- und zweiäquivalentiger Elemente nach Atomgewichten sich nicht in allen Fällen wiederfinde, daſs z. B. für den Anorthit und ähnliche complicirte Mineralien, in denen man gewöhnlich isomorphe Vertretung von Alkali durch Kalk annimmt, auch wenn man deren metallische Elemente sich isomorph vertreten läſst, diese Vertretung im Verhältniſs ihrer Aequivalente, nicht aber in dem ihrer Atomgewichte statt finde.

Allgemeine theoretisch-chemische Betrachtungen.

Th. Graham (1) hat im Anschluſs an Seine Untersuchungen über die moleculare Beweglichkeit der Gase (s. bei Diffusion von Gasen) eine Ansicht über die Constitution der Materie und ihre Einheit dargelegt, welche mit der für alle Körper gleichen Wirkung der Schwerkraft im Einklang steht. Er stützt Seine Betrachtungen auf das Verhalten der Gase, insofern diese die zahlreichen und wechselnden Eigenschaften, welche mit dem festen und flüssigen Zustand verbunden sind, nicht zeigen und ihre wenigen allgemeinen Charactere sich aus der Beweglichkeit ihrer Molecüle erklären lassen. — Indem Graham von einer einzigen Urmaterie und ihrer Theilbarkeit in

(1) Phil. Mag. [4] XXVII, 81; Chem. News VIII, 92.

Allgemeine theoretisch-chemische Betrachtungen.

letzte einfache Atome von gleicher Gröfse und gleichem Gewichte ausgeht, nimmt Er an, dafs diese Atome im Ruhezustande für alle „Elemente“ gleichartig sein würden, dafs aber verschiedenen Atomen eine von einem ursprünglichen Anstofs abzuleitende schnellere oder langsamere Bewegung eigenthümlich ist, welche die Verschiedenheit der Materie in der Weise zur Folge hat, dafs mit der Schnelligkeit der Bewegung auch die Raumerfüllung des Atoms wächst. Die Unterschiede der Materie liegen hiernach nur in ihrer gröfseren oder geringeren Dichte und die Unmöglichkeit, ein leichtes Element in ein schwereres zu verwandeln, hängt damit zusammen, dafs die eigenthümliche Bewegung eine unveränderliche Eigenschaft der Atome ist. — Die Gasmolecüle betrachtet Graham als Systeme, die sich aus einfachen Atomen zusammensetzen und ein ähnliches Verhalten wie diese zeigen. Auf einer Veränderung der Molecüle, nicht der Atome, beruht die Ausdehnung der Gase durch Wärme und auch die als Molecularbewegung aufzufassende Diffusion hängt von der Bewegung dieser Molecüle ab. Wie den Atomen, so ist auch den Molecülen neben gleichem Gewicht verschiedene Schnelligkeit der Bewegung beizulegen und es besteht demnach zwischen den Volumen der Molecüle verschiedener elementarer Stoffe dasselbe Verhältnifs, wie zwischen den Volumen der einfachen Atome. — Indem zwei gleiche Volume von verschiedener Dichte zusammentreten, bilden sie ein neues Atomsystem, welches entweder die ganze ursprüngliche Bewegung oder nur einen Theil derselben bewahrt und folglich auch das ursprüngliche Volum oder nur einen Bruchtheil desselben erfüllt: diefs ist chemische Verbindung. Die Verschiedenheit der Atomgewichte (H = 1; O = 16) ist demnach auf verschiedene Dichte zurückzuführen. — Graham bemerkt noch, dafs dieser Hypothese eine andere gegenübergestellt werden kann, welche den eigenthümlichen Bewegungszustand nicht den Atomen und Molecülen selbst, sondern dem sie umgebenden Aether

Allgemeine theoretisch-chemische Betrachtungen.

beilegt. Er erörtert dann, wie der flüssige und feste Zustand nicht als absolut verschieden vom gasförmigen zu betrachten sind und wie diese drei Zustände wohl gleichzeitig in jedem festen und flüssigen Körper so existiren, dafs der eine oder der andere vorwiegt. Er erinnert, als für die Betrachtung der allgemeinen Eigenschaften der Materie wesentlich, an die verhältnifsmäfsig schwache Spannkraft der Dämpfe unter sehr starkem Druck und an den colloïdalen Zustand, der als Mittelglied zwischen dem festen krystallisirten und dem flüssigen erscheint und wahrscheinlich in allen festen und flüssigen Substanzen bis zu einem gewissen Grade vorhanden ist. Erstarrung und Schmelzung schliefsen defshalb nicht die Aufhebung der Molecularbewegung ein, sondern nur ihre Beschränkung. — Graham hebt zuletzt noch hervor, dafs die Molecularbewegung der Gase mit ihrem Wärmeleitungsvermögen in einem offenbaren Zusammenhang steht. Gleiche Volume Wasserstoff und Sauerstoff haben dieselbe spec. Wärme; allein die Zahl der Stöfse, welche ein erhitzter Körper in Wasserstoff von den Gasmolecülen erhält, ist die vierfache von der, welche der Sauerstoff geben kann.

Bezüglich eines von C. S. Peirce (1) gemachten Versuches, die Kant'sche Hypothese der Durchdringung (Interpenetration) der Atomistik gegenüber zu begründen, müssen wir auf die Abhandlung verweisen. Auch eine Abhandlung von Ch. Wiener (2) über das atomistische Wesen des tropfbarflüssigen Körperzustandes können wir hier nur namhaft machen.

T. L. Phipson (3) hat, an Brodie's frühere Mittheilungen (4) erinnernd, besprochen, dafs für die Affinität, wie für Electricität und Magnetismus ein latenter oder Ruhezustand und zwei entgegengesetzte active Zustände

(1) Sill. Am. J. [2] XXXV, 78. — (2) Pogg. Ann. CXVIII, 79. — (3) Chem. News VIII, 103. — (4) Jahresber. f. 1850, 248.

Allgemeine theoretisch-chemische Betrachtungen.

anzunehmen seien, die sich nach Seiner Annahme, wie bei Sauerstoff, so bei allen unzerlegten Stoffen finden werden. — Derselbe weist ferner darauf hin, dafs die chemische Affinität mit der Schwerkraft identisch sein müsse und stellt weitere Mittheilungen hierüber in Aussicht.

E. Czirnianski (1) hat eine Theorie der chemischen Verbindungen entwickelt, welche nach Seiner Ansicht nicht nur mit den Thatsachen in besserem Einklang steht, als frühere Theoricen, sondern auch geeignet ist, die Chemie zu einer wahren Wissenschaft zu erheben. Er nimmt an, dafs den einfachen Atomen (Kraftkörpern; diese sind von den viel zusammengesetzteren chemischen Atomen zu unterscheiden) eine eigenthümliche Urkraft inne wohne, welche sich nach Aufsen als physikalische Anziehung kund giebt, während sie die Atome selbst in Rotation versetzt. Beide Wirkungen sind complementär. Alle Atome würden, wenn aufserhalb jeder Anziehungssphäre, mit gleicher Geschwindigkeit rotiren; im Bereiche der Anziehung anderer Atome nimmt mit deren Zahl und Annäherung die Rotation ab. Treffen zwei Atome (oder überhaupt eine paare Anzahl) zusammen, so heben sich ihre Rotationsbewegungen gegenseitig auf, indem ein Molecül entsteht. Molecüle, die aus einer paaren Zahl von Atomen gebildet sind, rotiren nicht und sind als Molecüle der chemischen Verbindung nicht fähig; durch physikalische Anziehung können sie sich mit anderen Molecülen vereinigen. Verbinden sich 3, 5, 7 oder überhaupt eine unpaare Zahl von Atomen, so bewahrt das Product einen Theil der Rotationsbewegung; ein solches als Radical zu unterscheidendes Molecül ist demnach wie die Atome fähig, sich chemisch zu verbinden: das aus 3 Atomen bestehende Radical ist 1atomig; das aus 5 Atomen bestehende 3atomig u. s. w. — Nur Molecüle, nicht Atome und Radicale, existiren im

(1) In Seiner Schrift: Theorie der chemischen Verbindungen, auf der rotirenden Bewegung der Atome basirt. Krakau 1863.

Allgemeine theoretisch-chemische Betrachtungen.

freien Zustand. Der Act der chemischen Verbindung wird durch physikalische Anziehung eingeleitet; das eigentliche Wesen desselben besteht aber in einer gegenseitigen, vollständigen oder theilweisen Aufhebung der atomistischen Rotationsbewegung; beim Austritt aus dem Molecül nehmen die Atome ihre Bewegung wieder an. — Indem verschiedenartige Radicale erster Ordnung sich mit einander vereinigen, entstehen Radicale 2., 3. bis n^ter^ Ordnung, deren Rotationsgeschwindigkeit um so kleiner wird, einer je höheren Ordnung sie angehören, während ihre physikalische, von der Masse abhängige Anziehung in demselben Verhältnifs steigt. — Unter dem Einflufs der Wärme kann die physikalische Anziehung zwischen den Atomen eines Molecüls so weit verringert werden, dafs dieselben eine schwache Rotation annehmen und die Fähigkeit weiterer Verbindung erhalten: ein aus 2 Atomen bestehendes, chemisch indifferentes Molecül kann so in ein 2 atomiges Radical, ein aus 4 Atomen bestehendes Molecül in ein 2- oder 4 atomiges Radical übergehen; ein aus 3 Atomen bestehendes 1 atomiges Radical kann sich in ein 3 atomiges, ein aus 5 Atomen bestehendes nach Umständen in ein 1-, 3-, 5- (immer unpaarzahlig-) atomiges verwandeln. — Czirnianski vermuthet, dafs in den irdischen Elementen die Materie bereits zu Radicalen einer hohen Ordnung gruppirt ist und dafs die Radicale niederer Ordnung vielleicht im Weltäther zu suchen sind. Er geht dann in Erörterungen über polymere Modificationen ein und giebt eine allgemeine schematische Uebersicht der Verbindungen, welche Radicale mit Sauerstoff und Wasserstoff bilden. Zuletzt wendet Er die Theorie speciell auf die unorganischen und organischen Verbindungen an, deren Zusammensetzung Er durch graphische Symbole verdeutlicht. Wir müssen uns auf diese Andeutungen beschränken.

E. Erlenmeyer (1) hat der Definition der Begriffe

(1) Zeitschr. Chem. Pharm. 1863, 65, 97, 609.

Allgemeine theoretisch-chemische Betrachtungen.

Atom, Aequivalent, Molecül und Volum eine eingehende Abhandlung gewidmet, aus welcher wir hier nur die wesentlichsten Sätze wiedergeben können. Erlenmeyer bespricht zuerst, dafs der Begriff des Atoms und des Molecüls die vorläufige bestimmte Formulirung des Aequivalentes voraussetzt, insofern das letztere der Ausdruck eines Erfahrungsgesetzes ist, während die ersteren eine Erklärung dieses Gesetzes einschliefsen; Er entwickelt dann den Begriff des Aequivalentes in folgender Weise: Wenn man, von der Verbindung des Wasserstoffs mit Chlor ausgehend, die nicht zerlegbaren Stoffe bezüglich der Gewichtsmengen vergleicht, unter welchen sie sich mit einem als Norm angewandten Gewicht eines jener beiden Stoffe (1 H oder 35,5 Cl) verbinden, so ergeben sich zwei Gruppen. In die erste reihen sich die *monogenen*, d. h. diejenigen Elemente, welche, wie Silber und die Alkalimetalle, sich mit Chlor (nach Erlenmeyer's Annahme) nur in einem einzigen Verhältnifs vereinigen können, welches demnach als das unveränderliche Aequivalent derselben ausdrückend zu betrachten ist. Die zweite Gruppe umfafst die *polygenen*, d. h. diejenigen Elemente, welche sich in mehreren Verhältnissen mit Chlor oder mit monogenen Elementen überhaupt verbinden. Es ergeben sich bei denselben für diejenigen Mengen, die mit einem Aequivalent Wasserstoff oder Chlor in den verschiedenen Verbindungen vereinigt sind, sehr verschiedene Werthe, welche aber nicht unter einen bestimmten kleinsten oder Grenzwerth sinken, selbst dann nicht, wenn ein Theil des Wasserstoffs oder Chlors durch äquivalente Mengen anderer monogener Elemente ersetzt wird. Dieser Grenzwerth repräsentirt das Aequivalent der polygenen Elemente. Aequivalent ist hiernach im Allgemeinen die kleinstmögliche Menge eines Elementes, welche an die Stelle von 1 Gewichtstheil Wasserstoff treten oder sich damit verbinden kann. Auch die polygenen Elemente haben folglich nur 1 Aequivalent; sie weichen darin von den monogenen ab, dafs die kleinste

Allgemeine theoretisch-chemische Betrachtungen.

Menge, mit welcher sie in Verbindungen eintreten können, die mindestens noch 1 Aequivalent irgend eines monogenen Elementes enthalten, immer ein Complex von Aequivalenten ist, welche durch eine bis jetzt ihrer Natur nach unbekannte Kraft vereinigt bleiben. — Chemische Anziehung findet zwischen zwei (gleichartigen oder verschiedenen) Aequivalenten statt; chemische Verbindung im Allgemeinen ist Vereinigung einer bestimmten Zahl von Aequivalenten mit einer gleichgrofsen Zahl gleichartiger oder ungleichartiger Aequivalente. — Dafs polygene Elemente sich in mehreren Verhältnissen mit anderen vereinigen können, hat seinen Grund darin, dafs entweder nur ein Theil der Aequivalente eines Complexes nach Aufsen zur Wirksamkeit kommt, oder zwei oder mehrere Aequivalentcomplexe desselben. Elementes zu einer complicirteren Gruppe zusammentreten, in welcher ein Theil der Elemente sich gegenseitig bindet. Als wahre Aequivalentformeln betrachtet Erlenmeyer nur diejenigen, welche angeben, wieviele der in einer Verbindung enthaltenen Aequivalente gebunden und wieviele noch frei geblieben sind, was Er an Beispielen erläutert. Er bespricht dann die Dalton'schen Gesetze der einfachen und multiplen Proportionen; Er hebt hervor, dafs das letztere nicht erklärt, warum die Verbindungen nur in so wenigen Verhältnissen stattfinden; Er erörtert, dafs es überflüssig erscheine, die Verbindungsverhältnisse nach Atomen auszudrücken, und unzulässig, das Atom als die kleinste Menge eines einfachen oder zusammengesetzten Körpers, welche in Verbindungen eintreten kann, zu definiren, wenn die Gröfse der Verbindung selbst nicht bekannt ist. Die Gewichte der Atome monogener Elemente als den Aequivalenten selbst, die der polygenen als den Aequivalentcomplexen proportional betrachtend, giebt er dann folgende Definition : Ein Atom ist die kleinste Menge eines Elementes, welche mit der gröfsten Zahl von Aequivalenten monogener Elemente gleichzeitig verbunden werden kann, oder : Ein Atom ist die höchste

Allgemeine theoretisch-chemische Betrachtungen.

Anzahl von Aequivalenten eines Elementes, welche gleichzeitig mit Aequivalenten monogener Elemente verbunden werden können. — Der Ausdruck Atom kann nicht in demselben Sinne wie für Elemente auch für Verbindungen benutzt werden; im Atom eines einfachen Körpers ist Ersatz eines Aequivalentes durch ein anderes heterogenes nicht möglich, während diese Ersetzbarkeit einen wesentlichen Character der Verbindungen ausmacht. Das s. g. Atom einer Verbindung ist demnach als Molecül zu bezeichnen. Die Gröfse des Moleculargewichtes ist bei einigen Verbindungen (bei denen monogener mit monogenen Elementen und bei den höchsten Verbindungsstufen polygener mit monogenen, wie HCl, $H_2\Theta$, $\mathrm{G}Cl_4$, PCl_5 u. s. w.) nicht zweifelhaft. Von diesen als Normalverbindungen ausgehend, kann auf rein chemischem Wege das Moleculargewicht solcher Verbindungen, bei welchen dasselbe nicht naturnothwendig *ein* bestimmtes ist (bei niederen Verbindungen polygener mit monogenen, bei Verbindungen von polygenen mit polygenen Elementen) ermittelt werden, indem es gegeben ist durch das höchste Multiplum des Gesammtgewichtes der durch die Analyse gefundenen kleinsten Zahl ganzer Atome, welches mit einem Moleculargewicht der Normalverbindungen in Reaction treten kann, in der Weise, dafs an die Stelle eines oder mehrerer oder sämmtlicher Aequivalente eines Atoms in der zu untersuchenden Verbindung die gleiche Anzahl von Aequivalenten aus der Normalverbindung (oder umgekehrt) eintritt. — Erlenmeyer geht zuletzt in Betrachtungen über den gasförmigen Zustand der Körper ein; Er erörtert, dafs die elementaren Gase selbst Verbindungen von mindestens zwei Atomen desselben Stoffes und demnach ebenfalls Molecüle sind, und bespricht die Bestimmung des Moleculargewichtes von Elementen und Verbindungen aus der Raumerfüllung, welche ihnen im gasförmigen Zustand zukommt. Indem wir auf die Abhandlung verweisen, können wir hier nur anführen, dafs Erlenmeyer es für nothwendig hält,

ein Molecül Wasserstoff ($H_2 = 2$) zugleich als Einheit des Gasvolums zu betrachten, wonach die Moleculargröfse unzersetzt flüchtiger Verbindungen durch das Gewicht eines Volums Dampf gegeben ist.

Allgemeine theoretisch-chemische Betrachtungen.

J. J. Waterston (1) hat von einem Vortrage Odling's (2), worin die Gründe erörtert wurden, welche dafür sprechen, dem Wasser das Moleculargewicht 18 beizulegen, wenn das der Salzsäure = 36,5 und das des Wasserstoffs = 2 gesetzt wird, Veranlassung genommen, die chemische Notation vom Standpunkte der dynamischen Theorie der Wärme und der Gase einer Kritik zu unterziehen, in welcher Er die Nothwendigkeit darzulegen sucht, durch die Formeln die Zusammensetzung der Einheit des Dampfvolums auszudrücken (Wasserstoff = H; Salzsäure $H_{1/2}Cl_{1/2}$; Wasser $HO_{1/2}$; Chloroform $C_{1/2}H_{1/2}Cl_{1 1/2}$), und worin Er die Nichtbeachtung physikalischer Eigenschaften, insbesondere der Verbrennungswärme, bei der Aufstellung chemischer Formeln rügt. Wir können hier nur auf die Abhandlung selbst und auf Odling's Erwiederung (3), ferner auf abermalige weitläufige, zum Theil auf offenbaren Mifsverständnissen fufsende Erörterungen Waterston's (4) und Odling's schliefsliche Gegenbemerkungen (5) hinweisen.

P. Kremers (6) hat besprochen, wie die Zusammenstellung der unzerlegten Stoffe in einem Körpernetz die Beziehungen derselben am deutlichsten darstellen kann und welche Körper nach Atomgewicht und physikalischen Eigenschaften sich als in einer Linie liegend annehmen lassen, in der Weise, dafs entgegengesetzte Glieder mit dem kleinsten Atomgewicht die Endpunkte einnehmen, intermediäre mit dem höchsten Atomgewicht die Mitte;

(1) Phil. Mag. [4] XXVI, 248. — (2) Gehalten in der Royal Society; Chem. News VIII, 147; Pharm. J. Trans. [2] V, 176. — (3) Phil. Mag. [4] XXVI, 380. — (4) Phil. Mag. [4] XXVI, 515. — (5) Phil. Mag. [4] XXVII, 119; theilweise und im Auszug findet sich die Discussion in Chem. Centr. 1864, 240. — (6) Pogg. Ann. CXX, 680.

Allgemeine theoretisch-chemische Betrachtungen.

und weiter, welche Elemente als gleichzeitig zwei oder mehreren der sich kreuzenden Linien angehörig zu betrachten sind.

Von Beguyer de Chancourtois (1) sind weitere Belege für die Anwendbarkeit der von Ihm beschriebenen „tellurischen Schraube" (2) mitgetheilt worden. Das Eisen gehört nach derselben z. B., wenn die gewöhnlichen oder thermischen Aequivalente willkürlich geändert werden, sowohl einer Gruppe harter Stoffe mit dem numerischen Character n. 11, als auch einer anderen mit dem Werthe n. 7 an, und zwar der ersten als Stahl (55), der zweiten als Roheisen (49—56). Stahl ist hiernach nur Eisen, in welchem der numerische Character 55 vollkommen entwickelt ist (Theorie der Stahlbildung). In ähnlicher Weise bespricht Beguyer (3) in einer zweiten Notiz die Stellung des Thalliums und einiger anderen Elemente und legt allgemeinere Ergebnisse Seiner Betrachtungsweise dar.

Bestimmung des spec. Gew. fester Körper.

G. Tschermak (4) hat Mittheilung gemacht über eine nach dem Princip von Gadolin (5) construirte verbesserte Wage zur Bestimmung des spec. Gew. von Mineralien und zur Ausführung anderer, bei mineralogischen Untersuchungen nothwendiger Gewichtsbestimmungen. Er hat ihre Brauchbarkeit durch Versuche belegt und sie insbesondere als bequemes Reiseinstrument empfohlen.

Bestimmung des spec. Gew. von Flüssigkeiten.

Zur Graduirung von Aräometern für Flüssigkeiten von höherem spec. Gew. als Wasser hat Pouillet (6) ein neues Verfahren beschrieben, worüber bis jetzt nur eine kurze Anzeige vorliegt.

(1) Compt. rend. LVI, 253; Instit. 1863, 48. — (2) Jahresber. f. 1862, 6. — (3) Compt. rend. LVI, 479; Instit. 1863, 110. — (4) Wien. Acad. Ber. XLVII (1. Abth.), 294. — (5) Jahresber. f. 1859, 9. — (6) Compt. rend. LVI, 388.

A. Schafarik (1) hat sich die Aufgabe gestellt, die zur Ermittelung der wahren Moleculargröfse unorganischer Verbindungen erforderliche exacte Kenntnifs ihrer physikalischen Eigenschaften, insbesondere des spec. Volums, zu vervollständigen. Seine vorliegende erste Mittheilung bezieht sich auf das spec. Gew. einiger, in vollkommen reinem Zustand dargestellter Substanzen. — Die Bestimmungen geschahen in enghalsigen Kölbchen mit feingeriebener Substanz, zum Theil unter Wasser, zum Theil unter Steinöl (dem bei 100°-120° siedenden Antheil, über Natrium rectificirt); das Auskochen wurde im Vacuum vorgenommen. Wir geben hier die von Schafarik erhaltenen Resultate; sie sind, mit einer Ausnahme, Mittelwerthe aus mehreren Versuchen, deren Zahl in Klammern beigesetzt ist.

Beziehungen zwischen Zusammensetzung und spec. Gew. bei festen und flüssigen Körpern.

	Zahl der Bestimmungen	Spec. Gew.	bei 0°.
Vanadinoxydul VO	(3)	4,72	16°
Vanadinsäure VO_3	(3)	3,56	20
Schwefelvanadin VS ?	(2)	4,70	21
Molybdänsäure MO_3 Geschmolzen, schön krystallisirt	(2)	4,39	21
Wolframbisulfid WS_2, durch Erhitzen von krystallisirter Wolframsäure in Schwefelwasserstoff, so lange Wasserdampf entwich, erhalten	(2)	6,26	20
Chromsäure CrO_3	(1)	2,819	20
Chromsulfid nach Liebig Cr_2S_3	(2)	3,77	19
Chromsulfid nach Wöhler ?	(2)	2,79	10
Chromchlorid Cr_2Cl_3	(2)	3,03	17
Telluroxyd TeO_2, durch Eintragen von gepulvertem Tellur in concentr. Salpetersäure und Schmelzen des gebildeten Krystallpulvers erhalten	(2)	5,93	20
Selens. Baryt BaO, SeO_3	(2)	4,67	22
Chroms. Baryt BaO, CrO_3	(2)	4,49	23

Mangans. Baryt BaO, MnO_3, durch Erhitzen von reinem Manganhyperoxyd mit chlors. Kali und Barythydrat bis zur Zersetzung des

(1) Wien. Acad. Ber. XLVII (2. Abth.), 256; J. pr. Chem. XC, 12; Zeitschr. Chem. Pharm. 1863, 408; Chem. Centr. 1863, 577; Bull. soc. chim. VI, 18.

	Zahl der Bestimmungen	Spec. Gew.	bei C⁰.
chlors. Kalis, Auslaugen mit Wasser, Waschen des Pulvers mit verdünnter Säure und Wasser, Trocknen und schwaches Glühen erhalten	(2)	4,85	23⁰
Selens. Blei PbO, SeO_2	(2)	6,87	22
Arsenigs. Blei PbO, AsO_3, durch Fällen von salpeters. Blei mit einer gesättigten Lösung von arseniger Säure in warmem verdünntem Ammoniak erhalten; grobkörniges Krystallpulver, unter dem Mikroscop warzig-rauhe Kugeln, aus concentrisch gruppirten Prismen zusammengesetzt	(2)	5,85	23.

Die Besprechung der spec. Volume, welche diesen spec. Gew. entsprechen und die Folgerungen, die sich daran knüpfen lassen, hat Schafarik späteren Mittheilungen vorbehalten.

Bezüglich der spec. Volume des Aldehyds und des Aethylenoxydes und daraus gezogener Folgerungen vgl. den Bericht über organische Chemie.

Bestimmung des spec. Gew. von Dämpfen.

Zur Bestimmung von Dampfdichten bei Temperaturen über 1040⁰ (dem von Ihnen beobachteten Siedepunkte des Zinks) wenden H. Sainte-Claire Deville und Troost(1) eine Muffel an, die in einen mit Gaskohle geheizten Ofen eingesetzt ist und in welcher Sie zwei gleichgrofse und gleichförmige Ballons von glasirtem Porcellan (um das Ankleben derselben an die Muffel zu verhüten, sind sie mit Platin umwickelt) symmetrisch disponiren : der eine Ballon enthält Jod oder auch nur Luft, der andere die zu prüfende Substanz. Wenn die Temperatur die erforderliche Höhe erreicht hat, werden die Porcellanstöpsel mit dem Knallgasgebläse angeschmolzen und dann weiter in der früher (2) beschriebenen Weise verfahren. Deville

(1) Compt. rend. LVI, 891; Instit. 1863, 148; Bull. soc. chim. V, 434; Ann. Ch. Pharm. CXXVII, 274; Chem. News VII, 253, 266; Zeitschr. Chem. Pharm. 1863, 644; Chem. Centr. 1863, 534; J. pr. Chem. XCI, 65; im Ausz. Zeitschr. anal. Chem. II, 346. — (2) Jahresber. f. 1859, 25.

und Troost theilen folgende, neu bestimmte Dampfdichten mit. Bestimmung des spec. Gew. von Dämpfen.

I. Substanzen, deren Aeq. 1 Vol. Dampf entspricht :

	Temperatur	Beobachtete Dampfdichte	Berechnete Dampfdichte
Sauerstoff	0°	1,1056	1,1082
Schwefel	860	2,23	2,22
"	1040	2,23	—
Selen	860	7,67	5,54
"	1040	6,37	—
"	1420	5,68	—
Tellur	1390	9,00	8,93
"	1439	9,08	—
Phosphor	gegen 500	4,35	4,29
"	1040	4,50	—
Arsen	gegen 564	10,60	10,38
"	860	10,20	—

II. Substanzen, deren Aeq. 2 Vol. Dampf entspricht :

Tantalchlorid $TaCl_3$	350	9,6	
Niobchlorid $NbCl_3$	350	10,9	

III. Substanzen, deren Aeq. 4 Vol. Dampf entspricht :

Schwefelammonium NH_4S . .	99,5	1,26	1,18
Schwefelsäurehydrat SO_3, HO	440,0	1,74	1,70

IV. Substanzen, deren Aeq. 8 Vol. Dampf entspricht :

Chlorammonium NH_4Cl . . .	350	1,01	0,93
" . . .	1040	1,00	—
Bromammonium NH_4Br . . .	440	1,67	1,70
" . . .	860	1,71	—
Jodammonium NH_4J . . .	440	2,59	2,50
" . . .	860	2,78	—
Schwefelwasserstoff - Schwefelammonium NH_4S, HS .	56,7	0,89	0,88
Cyanammonium NH_4Cy . . .	100	0,79	0,76
Salzs. Aethylamin C_4H_7N, HCl	350	1,44	1,41
Salzs. Anilin $C_{12}H_7N$, HCl . .	350	2,19	1,83
Quecksilberchlorid-Chlorammonium NH_4Cl, HgCl . .	440	3,50	3,25

Die Ausdehnung der Porcellangefäfse ist bei dem angegebenen Verfahren, wenn der Versuch vollständig gelungen war, selbstverständlich nicht zu berücksichtigen;

sie mufs dagegen in Rechnung gezogen werden, wenn Luft in den Ballons zurückgeblieben ist. Um in solchen Fällen die erforderlichen Correctionen anbringen zu können, haben Deville und Troost (1) die Methode modificirt und in einer vorläufigen Notiz über die Weise, in welcher Sie den Siedepunkt des Zinks, sowie den Ausdehnungscoëfficienten des Porcellans der Dampfdichteballons und der Luftpyrometer zwischen 0° und der Siedetemperatur des Zinks bestimmt haben, einige allgemeine Andeutungen gegeben, bezüglich welcher wir auf Ihre Mittheilung verweisen.

Dampfdichte im leeren und im gaserfüllten Raum.

Regnault (2) zieht aus einer Reihe von Versuchen den Schlufs, dafs die Dichtigkeit des Wasserdampfs im leeren Raum und bei geringem Druck nach dem Mariotte'schen Gesetz und nach der theoretischen Dichtigkeit des Wasserdampfs berechnet werden kann, wenn der Dampf nicht mehr als 0,8 gesättigt ist; dafs aber die wirkliche Dichtigkeit beträchtlich gröfser als die berechnete ausfällt dann, wenn der Dampf sich der Sättigung nähert. Entweder soll diefs herrühren von einer wirklich anormalen Condensation des Wasserdampfs nahe am Sättigungszustand, oder auch davon, dafs bei annähernder Sättigung ein Theil des Wassers an den Glaswänden condensirt bleibt, ohne die Dampfform anzunehmen.

Was die Dichtigkeit (und Spannkraft) des Wasserdampfs in gaserfülltem Raum betrifft, so kommt Regnault zum Schlufs, dafs man bis auf $^1/_{100}$ genau das Gewicht des, ein bekanntes Volum Luft sättigenden Wasserdampfs berechnen kann, wenn man dessen Dichte constant 0,622, der Dichte der Luft unter gleichen Verhältnissen, annimmt

(1) Compt. rend. LVII, 897; Instit. 1863, 378. — (2) In Seinem Werk : Relation des expériences pour déterminer les lois et les données physiques nécessaires au calcul des machines à feu, t. II, Paris 1862; auch unter dem Titel : Mémoires de l'académie des sciences de Paris t. XXVI, p. 701 ff.

und als seine Spannkraft jene nimmt, die der Wasserdampf für die gegebene Temperatur im luftleeren Raume hat.

Analoge Untersuchungen mit anderen flüchtigen Flüssigkeiten führten zum Ergebnifs, dafs man für gewisse Substanzen bedeutende Fehler begehen kann, wenn man sich damit begnügt, das Gewicht des in gegebenem Volum Gas enthaltenen Dampfs nach der Spannkraft, welche der Dampf im luftleeren Raum zeigt und nach seiner theoretischen Dichtigkeit zu berechnen. Bei 0° giebt die Rechnung die Menge Alkoholdampf um $^1/_7$ zu grofs, bei 10° um $^1/_8$ zu hoch; ebenso ungefähr $^1/_8$ bei 20° und 21°,4. Für Aether stimmt die Berechnung einer Beobachtung bei 0° ziemlich gut, und auch bei 10° ist die berechnete Dampfmenge nur wenig gröfser als die gefundene. Versuche waren auch mit Benzol und Schwefelkohlenstoff gemacht, die Aufzeichnungen aber verloren gegangen.

Diffusion von Gasen.

Th. Graham hat Seine früheren classischen Untersuchungen durch eine Abhandlung (1) über die moleculare Beweglichkeit der Gase vervollständigt. Er erinnert zunächst daran, dafs der Durchgang von Gasen durch enge Oeffnungen in dreierlei Weise stattfinden kann, je nachdem sie durch eine feine Oeffnung in dünner Wand strömen (Effusion), oder durch Capillarröhren (Transspiration), oder durch in einer dickeren Schicht enthaltene Poren von grofser Feinheit (Diffusion). Er erörtert, wodurch die beiden ersten Bewegungsweisen characterisirt sind (2); Er bespricht die Erscheinungen, welche beim Durchgang durch poröse Scheidewände unter Druck statthaben und zeigt, wie sich das verschiedene Verhalten von Gasen unter diesen Umständen zur partiellen Scheidung von Gemengen benutzen läfst.

(1) Phil. Mag. [4] XXVI, 409; Lond. R. Soc. Proc. XII, 611; Chem. News VIII, 79, 91; Compt. rend. LVII, 181; Instit. 1863, 241; Pogg. Ann. CXX, 415; Pharm. J. Trans. [2] V, 166; Ann. ch. phys. [4] I, 154; N. Arch. ph. nat. XIX, 288; Zeitschr. anal. Chem. II, 350 in kurzem Auszuge. — (2) Vgl. Jahresber. f. 1849, 98.

Diffusion von Gasen.

Denkt man sich die Lumina eines Systems von Capillarröhren unendlich verengert, so dafs das System die Structur eines feinporösen Körpers annimmt, so wird die Transpiration aufgehoben und an ihre Stelle tritt die Diffusion. Effusion und Transpiration betrachtet Graham als Bewegungen von Gasmassen, Diffusion als eine Bewegung der Gasmolecüle, und diesen den Gasmolecülen eigenthümlichen Bewegungszustand als die Ursache, welche in geschlossenen Räumen die Erscheinungen der Spannung hervorruft und in Berührung mit feinporösen Substanzen die Gasmolecüle in diese hinein und durch sie hindurchtreibt. Statt demnach das Diffusionsvermögen als von dem spec. Gew. abhängig zu betrachten, sind richtiger diese beiden Eigenschaften von der molecularen Bewegung abzuleiten. Liefse sich die moleculare Bewegung eines Gases dauernd vermehren, so müfste es zugleich ein geringeres spec. Gew. annehmen. — Substanzen von genügend feiner Porosität wirken demnach wie Siebe, welche die Gasmassen zurückhalten und nur Molecüle hindurchlassen. Am reinsten zeigen diese Wirkung Platten von künstlich geprefstem Graphit (von etwa 3 MM. Dicke; natürlicher Graphit besitzt lamellare Structur und zeigt die Diffusion nicht); diesem steht gebrannter unglasirter Thon nahe, weniger geeignet sind pulverige nicht krystallinische Substanzen überhaupt, insofern sie nach dem Grade ihrer Porosität neben der Diffusion auch Transpiration zulassen können. Indem wir bezüglich der zahlreichen Versuche Graham's und der von Ihm angewandten Diffusiometer auf die Abhandlung verweisen, heben wir nur Folgendes hervor: Während die Transpirationszeiten (für den Durchgang gleicher Volume durch enge Capillarröhren) sich verhalten

für Sauerstoff	wie	1
„ Kohlensäure	„	0,72
„ Wasserstoff	„	0,44,

sind die Zeiten, in welchen gleiche Volume durch eine 0,5 MM. dicke Graphitplatte strömen, der Quadratwurzel

aus der Dichte proportional, wobei die Schnelligkeit des Durchgangs übrigens zu dem Druck in geradem Verhältniſs steht. Unter einem Druck von 100 MM. Quecksilberhöhe verhielten sich die Diffusionszeiten Diffusion von Gasen.

				$\sqrt{\text{der Dichte}}$, Sauerstoff = 1.
für	Sauerstoff	wie	1	1
„	Kohlensäure	„	1,1886	1,1760
„	Wasserstoff	„	0,2472	0,2502.

Nahezu dieselben Zahlen gab eine 2,2 MM. dicke Platte von Biscuit; für eine 12 MM. dicke Gypsplatte (zuerst über Schwefelsäure, dann bei 60° C. getrocknet) wichen dagegen die beobachteten Diffusionszeiten sehr erheblich von den berechneten ab, sowohl bei schwächerem als bei stärkerem Druck, und deuten auf eine, unter dem Einfluſs des Drucks neben der Diffusion stattfindende Transpiration hin, was frühere abweichende Resultate (1) erklärt. — Da Wasserstoff durch eine Graphitplatte mit fast genau derselben Geschwindigkeit in Luft übergeht, wie in das Vacuum, so muſs die treibende Kraft in beiden Fällen dieselbe sein. — Den Durchgang eines Gases durch eine poröse Scheidewand in das Vacuum bezeichnet Graham als Diffusion in einer Richtung oder einfache Diffusion; die gewöhnliche, bei welcher zwei verschiedene Gase sich in entgegengesetzten Richtungen bewegen, als doppelte, zusammengesetzte oder reciproke Diffusion oder auch als Interdiffusion.

Atmolyse nennt Graham die theilweise, durch Diffusion bewirkte Trennung der Bestandtheile eines Gemenges von Gasen. Der Betrag desselben ist um so gröſser, je mehr die Bestandtheile des Gemenges in ihrer Dichte verschieden sind; er ist übrigens für ein gegebenes Gemenge proportional dem Druck, d. h. dem Unterschiede der besonderen Pressungen, welche auf beiden Seiten der Scheide-

(1) Vgl. Jahresber. f. 1857, 8.

Diffusion von Gasen.

wand stattfinden und erreicht folglich seinen höchsten Werth, wenn das Gemenge in ein nahezu vollkommenes Vacuum diffundirt. Um continuirliche Gasströme mit einer gröſseren porösen Oberfläche in Berührung zu bringen, ersetzte Graham zu diesen Versuchen die Diffusiometer mit Graphitplatte durch gebrannte unglasirte Thonröhren von verschiedenem Kaliber, z. B. die Röhre einer Kölnischen Tabakspfeife von 2 Fuſs Länge und 2,5 MM. lichtem Durchmesser, die nach Art des Liebig'schen Kühlers in einer kürzeren und weiteren Glasröhre befestigt wurde. Wird die Glasröhre mit einer Luftpumpe in Verbindung gesetzt und evacuirt und sodann ein Gasgemenge in langsamem Strom durch die Thonröhre geleitet, so diffundirt der leichtere Gemengtheil in groſser Menge ins Vacuum; der dichtere Gemengtheil nimmt in dem ausströmenden, nicht diffundirten Gase in einem arithmetischen Verhältniſs zu, während das Volum dieses nicht diffundirten Antheils in einem geometrischen Verhältniſs abnimmt. Es diffundirten z. B. von 10 Litern Luft, die während einer Stunde zugeleitet wurden, 9 Liter; in dem austretenden Gase war der Sauerstoffgehalt auf 23,1 Volumprocente gestiegen; eine Mischung gleicher Volume Wasserstoff und Sauerstoff, wovon 14 Liter in zwei Stunden in den Apparat eintraten, gab während dieser Zeit 0,45 Liter Gas, worin der Wasserstoffgehalt auf 5 Volumprocente gesunken war. — Wenn die äuſsere Glasröhre entfernt wurde, so daſs die Diffusion in die atmosphärische Luft stattfand, änderte sich der Vorgang nur insofern, als sich dem austretenden Gase Luft beigemischt hatte. — Graham hat zuletzt noch die Interdiffusion von Gasen ohne alle Scheidewand untersucht. Ein Glascylinder von 0,57 Meter Höhe wurde im unteren Zehntel seiner Capacität mit Kohlensäure, darüber mit atmosphärischer Luft gefüllt und nach einer bestimmten Zeit der Kohlensäuregehalt des oberen Zehntels bestimmt. Der Glascylinder war in den ersten Versuchen locker mit Baumwolle gefüllt, um Strömungen zu vermeiden, welche

Vorsicht sich jedoch unnöthig zeigte. Es enthielt die obere Schichte

Diffusion von Gasen.

nach Minuten	5	7	10	15	20	40	80
Kohlensäure in Vol.-pC.	0,36	0,96	1,51	1,69	2,55	5,37	8,75,

während die Diffusion mit einem Gehalt von 10 pC. ihren Abschlufs erreichen mufste; die Kohlensäure hatte demnach in einer Minute einen mittleren Weg von 73 MM. nach Oben zurückgelegt. Wasserstoff bewegte sich in einem, in ähnlicher Weise angestellten Versuch mit einer Schnelligkeit von 350 MM. in der Minute nach Unten.

Ch. Matteucci (1) hat sich, veranlafst durch die unten angeführten Versuche von Deville über Diffusion der Gase durch Platin, davon überzeugt, dafs Wasserstoff und Kohlensäure leicht durch trockene Gypsröhren in Luft diffundiren, nicht aber oder nur langsam durch solche, die mit Wasser getränkt wurden. Matteucci sieht hierin die Erklärung der von Ihm gleichfalls durch Versuche bestätigten Thatsache, dafs in vegetabilischen und thierischen Membranen eingeschlossene Gase nur sehr langsam in die Luft diffundiren. — Gründlicher ist dieser Gegenstand schon längst von Brimmeyr (2) untersucht worden.

Diffusion von Gasen durch Metalle bei hoher Temperatur. Einflufs derselben bei der Anwendung von Luftpyrometern.

E. Becquerel hatte bei einer früher angeführten Untersuchung (3) zur Bestimmung hoher Temperaturen ein thermoelectrisches Pyrometer in Anwendung gebracht und die Angaben desselben durch Vergleich mit denen eines Luftpyrometers mit Platinreservoir auf Temperaturgrade reducirt. Da die so gewonnenen Resultate nicht unerheblich von früheren abweichen, so haben H. Sainte-Claire Deville und Troost (4), von der Vermuthung geleitet,

(1) Compt. rend. LVII, 251; Instit. 1863, 253; N. Arch. ph. nat. XVIII, 103; Bull. soc. chim. V, 546; Chem. Centr. 1864, 225; J. pharm. [3] XLV, 221. — (2) Jahresber. f. 1857, 9. — (3) Jahresber. f. 1862, 17. — (4) Compt. rend. LVI, 977; Instit. 1863, 161; Phil. Mag. [4] XXVI, 336; Ann. Ch. Pharm., Suppl. II, 387; Chem. Centr. 1863, 1048; Chem. News VII, 294; im Ausz. Bull. soc. chim. V, 433; N. Arch. ph. nat. XVIII, 99; Zeitschr. anal. Chem. II, 351; Dingl. pol. J. CLXXI, 199.

Diffusion von Gasen durch Metalle bei hoher Temperatur. Einflufs derselben bei der Anwendung von Luftpyrometern.

dafs in der Anwendung des Platingefäfses eine Fehlerquelle liege, das Verhalten des dichten Platins gegen Gase bei hohen Temperaturen einer Untersuchung unterworfen. Sie benutzten ein aus geschmiedetem Platin dargestelltes Rohr, das in einer etwas kürzeren und weiteren Porcellanröhre mit zwei Korkstopfen so befestigt war, dafs zwischen beiden Röhren ein ringförmiger Zwischenraum blieb, der mit dem Inneren des Platinrohrs nicht direct communicirte; letzteres war mit Caoutchoucpfropfen geschlossen. Durch eingesetzte Glasröhren konnte ein Gasstrom sowohl durch den mit Porcellanstücken gefüllten äufseren Zwischenraum als durch die Platinröhre selbst geleitet werden. Es zeigte sich, wenn Wasserstoff durch den äufseren Raum und atmosphärische Luft (beide Gase rein und trocken) durch die Platinröhre strömte, bei gewöhnlicher Temperatur keine Diffusion : die austretenden Gase waren unverändert. Bei langsamem Erhitzen des Apparates verringerte sich der Sauerstoffgehalt der atmosphärischen Luft und Wasser mit kleinen Mengen von Salpetersäure wurde gebildet; bei ungefähr 1100° entwich aus der Platinröhre nur noch Stickstoff und Wasser, in noch höheren Temperaturen mischte sich dem Stickgase Wasserstoff bei. Die Luft, welche von der Rothglühhitze an bei steigenden Temperaturen aus der Platinröhre austrat, enthielt

O	19,0	16,7	15,5	12,3	10,5	8,8	5,9	3,0	0
N	81,0	83,3	84,5	87,7	89,5	91,2	94,1	97,0	100

Bei 1100° und darüber

H	1,3	21,9
N	98,7	78,1.

Aus dem äufseren Raume trat dann eine viel kleinere Menge von völlig reinem Wasserstoff aus; wurde die Zuleitung desselben unterbrochen, so entstand ein Vacuum. Während des Erkaltens wiederholten sich diese Erscheinungen in umgekehrter Ordnung bis zum Verschwinden der Diffusion. — Kohlensäure an der Stelle des Wasserstoffs zeigte die Diffusion nicht; wurde dagegen Kohlen-

säure durch das Platinrohr und Wasserstoff durch den äufseren Raum geleitet, so traten in der Glühhitze neben Kohlensäure reichliche Mengen von Kohlenoxydgas und Wasserstoff aus dem Platinrohr aus. — Versuche mit einem gegossenen Platinrohr von 2 MM. Wandstärke gaben völlig dasselbe Resultat. — Deville und Troost schliefsen hieraus, dafs Luftpyrometer von Platin, da dieselben sich, wenn unmittelbar den Feuerungsgasen ausgesetzt, wie poröse Röhren verhalten, richtige Temperaturangaben nicht liefern können.

Diffusion von Gasen durch Metalle bei hoher Temperatur. Einflufs derselben bei der Anwendung von Luftpyrometern.

E. Becquerel (1) hat hierauf erwiedert, dafs bei Seinen Versuchen kein Wasserstoff mit dem Platingefäfse in Berührung gekommen sei (das Platinreservoir des Pyrometers war in eine irdene Röhre oder in eine solche von Porcellan oder Eisen eingeschoben). Er wiederholte einen Theil Seiner Bestimmungen mit Luftpyrometern von Porcellan sowie mit einem solchen von Eisen (dieser wurde mit Stickstoff gefüllt) und erhielt für die Temperatur des siedenden Zinks im Mittel von zehn Versuchen 891° (Maximum 898°, Minimum 884°), während die frühere Bestimmung mit dem Luftpyrometer von Platin 932° ergeben hatte. Aus dem Vergleich der Angaben des thermoelectrischen Pyrometers und des Luftpyrometers von Porcellan schliefst Becquerel, dafs die früher von Ihm erhaltenen Werthe etwas zu hoch sind. Derselbe fand jetzt (Seine früheren Angaben sind in Klammern beigefügt):

den Siedepunkt des Cadmiums bei	720°	(746°)
den Schmelzpunkt des Silbers bei	916°	(960°)
„ „ „ Goldes „	1037°	(1092°)
„ „ „ Palladiums zwischen	1360° u. 1380	(zw. 1460° u. 1480°)
„ „ „ Platins zwischen	1460° u. 1480°	(zw. 1560° u. 1580°)
Untere Grenze der Temperatur des positiven Kohlenpols bei der Erzeugung des Volta'schen Lichtbogens	2000°.	

(1) Compt. rend. LVII, 855; Instit. 1863, 369.

Diffusion von Gasen durch Metalle bei hoher Temperatur. Einfluß derselben bei der Anwendung von Luftpyrometern.

H. Sainte-Claire Deville und Troost (1) sind durch diese Mittheilung veranlafst worden, auch das Verhalten des Platins innerhalb einer irdenen Röhre durch folgenden Versuch zu prüfen. Eine dicke Platinröhre ohne Löthung und mit Gasleitungsröhren verbunden wurde in eine etwas kürzere irdene Röhre eingeschoben und in derselben durch mit Thon lutirte Korkstopfen befestigt. Als dieses System einem Gaskohlenfeuer ausgesetzt und vollkommen trockene Luft durch die zwischen 200° und 300° getrocknete Platinröhre geleitet wurde, zeigten sich, sobald das Platin erglühte, Wasserdämpfe (in einer Stunde wurden 35 Milligrm. Wasser gesammelt), die nach einiger Zeit verschwanden, aber wieder auftraten, sobald ein Gefäfs mit Wasser in den Aschenraum gebracht wurde. — Deville und Troost besprechen noch die neueren Temperaturbestimmungen Becquerel's, welche Sie als ungenau betrachten. Sie erhielten bei Wiederholung Ihres früheren Versuchs (2) für den Siedepunkt des (damals schon untersuchten käuflichen) Zinks 1039° (früher 1040°). — Bezüglich weiterer Discussionen über denselben Gegenstand, in welchen Becquerel (3) einerseits und Deville (4) andererseits die Richtigkeit Ihrer Angaben und Resultate aufrecht erhalten, müssen wir auf die untenstehende Literatur verweisen (5).

Es schliefsen sich hier Beobachtungen an, welche H. Sainte-Claire Deville und Troost (6) bezüglich der Permeabilität des Eisens für Wasserstoff gemacht haben. Den entscheidenden Versuch (bei gewöhnlichem Schmiedeeisen ist die Erscheinung weniger beweisend,

(1) Compt. rend. LVII, 894; Instit. 1863, 377; im Ausz. J. pr. Chem. XCI, 72. — (2) Jahresber. f. 1859, 25. — (3) Compt. rend. LVII, 925, 936; Instit. 1863, 385. — (4) Compt. rend. LVII, 935; Instit. 1863, 386. — (5) In übersichtlichem Auszug ist die ganze Discussion gegeben in Chem. Centr. 1864, 290. — (6) Compt. rend. LVII, 965; Instit. 1863, 193; Dingl. pol. J. CLXXI, 201; Chem. Centr. 1864, 299.

insofern dasselbe wie das geschmiedete Platin die Structur eines Schwammes hat, dessen Theilchen durch Hämmern genähert wurden) führten Sie mit einer Röhre von Gufsstahl (derselbe war so arm an Kohlenstoff, dafs er sich nicht härten liefs und so weich, dafs die Röhre in der Kälte bis auf eine Wandstärke von 3-4 MM. ausgezogen werden konnte; dieselbe bestand demnach in Wirklichkeit aus geschmolzenem Schmiedeeisen) in folgender Weise aus: Die Röhre, an deren beide Enden mittelst Silberloth engere Kupferröhren angesetzt waren, wurde in eine offene Porcellanröhre eingeschoben und ihr eines Ende luftdicht mit einem Apparat verbunden, welcher reinen Wasserstoff lieferte, das andere mit einer rechtwinkelig gebogenen Glasröhre, deren senkrecht niedergehender 0,8 Meter langer Schenkel in Quecksilber tauchte. Als nach 8-10stündigem Durchleiten des Wasserstoffs durch den stark erhitzten Apparat die Zuleitungsröhre abgeschmolzen wurde, stieg das Quecksilber, das schon während des Durchleitens aspirirt wurde, in der senkrechten Röhre sogleich bis zu 740 MM. Höhe. In der eisernen Röhre war demnach, obschon auf ihren Wandungen der ganze atmosphärische Druck lastete, in Folge der endosmotischen Wirksamkeit des Metalls ein fast vollkommenes Vacuum entstanden. Deville und Troost werden noch untersuchen, ob auch der Stickstoff das Eisen durchdringt; Sie heben hervor, dafs eiserne Röhren wegen dieser aufsaugenden Kraft bei der Construction geschlossener Apparate, die einer hohen Temperatur ausgesetzt werden sollen, nicht anwendbar sind.

Diffusion von Gasen durch Metalle bei hoher Temperatur. Einflufs derselben bei der Anwendung von Luftpyrometern.

H. Sainte-Claire Deville (1) hat weitere Mittheilungen gemacht über das Zerfallen (dissociation) (2) von Verbindungen, insbesondere des Wassers und der

Zersetzungen durch Wärme.

(1) Compt. rend. LVI, 195; Instit. 1863, 38; Ann. Ch. Pharm. CXXVI, 184; Chem. News VII, 229; Bull. soc. chim. V, 120; im Ausz. J. pharm. [3] XLIII, 177. — (2) Vgl. Jahresber. f. 1857, 58; f. 1859, 29; f. 1860, 24.

Zersetzungen durch Wärme.

Kohlensäure, unter dem Einflusse höherer Temperaturen. Er führt zunächst einige Versuche an, welche Ihm die Permeabilität von Röhren aus Irdenzeug für Gase bestätigten. Wasserstoff, der in raschem Strom durch eine solche poröse Röhre geleitet wird, diffundirt vollständig in die atmosphärische Luft, welche, ungeachtet des in der Röhre herrschenden Drucks, in dieselbe eintritt; das ausströmende, über der Wanne aufgefangene Gas enthielt 20,8 pC. Sauerstoff und 79,2 pC. Stickstoff. Wird die poröse Röhre mittelst zweier Korke in eine weitere Röhre von Porcellan (1) eingefügt und jede der beiden Röhren mit Gasleitungsröhren in der Weise versehen, daſs ein gesonderter Gasstrom sowohl durch das innere Rohr als durch den äuſseren Zwischenraum von ringförmigem Querschnitt geleitet werden kann, so findet beim Durchleiten von Wasserstoff durch den inneren und von Kohlensäure durch den äuſseren Hohlraum ebenfalls Diffusion statt : aus der porösen Röhre tritt fast reines Kohlensäuregas, aus der äuſseren dagegen Wasserstoff aus. — Leitet man, während der Apparat auf 1100° bis 1200° erhitzt wird, Wasserdampf durch die innere Röhre und Kohlensäure in den äuſsern Raum (welcher zu diesem Versuch mit Stücken von Biscuit auszufüllen ist) und fängt man die ausströmenden Gase gemeinschaftlich in einer hohen Glasröhre über Kalilauge auf, so sammelt sich in derselben ein explosives Gemenge von Wasserstoff (aus der äuſseren Röhre), Sauerstoff (welcher nebst der Kohlensäure aus der inneren Röhre tritt), Kohlenoxyd, von der Einwirkung des Wasserstoffs auf die Kohlensäure herrührend, und Stickstoff, von der Luft der Gefäſse. Auf je 1 Grm. Wasser wurde etwa 1 CC. Knallgas erhalten; doch war der Sauerstoff gewöhnlich in geringem Ueberschuſs. Deville führt dann an, daſs Wasserdampf, in einer Röhre von Platin bis nahe zum Schmelzpunkte die-

(1) Die von Deville benutzten, innen und auſsen glasirten Porcellanröhren zeigten sich vollkommen undurchdringlich.

ses Metalls erhitzt, sich in derselben nicht in bemerkbarer Weise zersetzt oder sich beim Austritt wieder vollständig reconstituirt, und daſs demnach in der Anwesenheit der Kohlensäure der wesentliche Grund für das Zerfallen in dem angeführten Versuche liegen muſs. — Bezüglich dieses Zerfallens selbst giebt Deville folgende Erklärung: Oberhalb 2500° findet vollständige Zersetzung des Wassers statt, indem die Bestandtheile desselben unter Aufnahme von latenter Zersetzungswärme (welche Deville aus bekannten Daten berechnet) in einen Abstand gerückt werden, welcher gröſser ist als der Radius ihrer Anziehungssphäre. Theilweise wird das Wasser jedoch schon weit unterhalb jener Temperatur (bei der Schmelzhitze des Silbers, 960° bis 1000°) zerlegt. Dieses Zerfallen von Verbindungen im Allgemeinen bei verhältniſsmäſsig niederen, d. h. bei solchen Temperaturen, welche von der für die vollständige Trennung der Bestandtheile erforderlichen noch beträchtlich abstehen, vergleicht Deville mit dem Verdampfen von Flüssigkeiten unterhalb ihres Siedepunktes. Diejenige Menge eines Dampfes, welche bei einer gegebenen Temperatur zerfallen kann, ist seiner (in Millimetern Quecksilberhöhe ausdrückbaren) Dissociationstension proportional. Ebenso wie Flüssigkeiten in ihrem eigenen Dampfe keine Tension zeigen, sogleich aber weiter verdampfen, wenn diese Atmosphäre entfernt wird, so ist auch die Menge des im Porcellanballon z. B. bei 1200° zerfallenen Wasserdampfs unmerklich, weil die spurweise entstandenen Zersetzungsproducte nicht entfernt werden; sie wird dagegen erheblich, wenn dieser Bedingung der Elimination der Zersetzungsproducte entweder durch Diffusion, wie in dem angeführten Versuch, oder durch Absorption genügt wird.

Zersetzungen durch Wärme.

Nach einer weiteren Mittheilung von H. Sainte-Claire Deville (1) kann auch beim Durchleiten von

(1) Compt. rend. LVI, 322; Instit. 1863, 58; Ann. Ch. Pharm.

Zersetzungen durch Wärme.

mit Wasserdampf gesättigter Kohlensäure durch eine Porcellanröhre, die mit reinen ausgeglühten Porcellanstücken vollständig gefüllt ist und mittelst eines Gebläses möglichst stark erhitzt wird, eine kleine Menge von Wasserdampf zerlegt werden. In zwei Versuchen betrug das explosive Gasgemenge, in hohen Glasröhren über Kalilauge aufgefangen, nach 2 stündiger Entwickelung 25 bis 30 CC. und enthielt :

	I	II
O	46,1	46,8
H	35,4	31,9
CO	12,0	10,7
N	6,5	10,6.

Dafs in diesen Versuchen die Zerlegung weniger bedeutend ist, als bei Anwendung poröser Röhren, beruht, wie Deville annimmt, auf einer theilweisen, an den weniger heifsen Stellen des Apparates stattfindenden Wiedervereinigung des Wasserstoffs und Sauerstoffs, die nicht wie dort durch eine (als Filter wirkende) poröse Röhre geschieden werden. Dafs die Wiedervereinigung keine ganz vollständige ist, hat seinen Grund einerseits in der Anwesenheit der verdünnend wirkenden Kohlensäure, andererseits in der Schnelligkeit des Gasstroms, welcher die Zersetzungsproducte sogleich in Regionen von niedrigerer Temperatur führt. Ebenso findet Deville die Erklärung für die sich scheinbar widersprechenden Thatsachen, dafs beim Eingiefsen von geschmolzenem Platin in Wasser sich Knallgas (mit Stickstoff) entwickelt, während Platin in der Knallgasflamme geschmolzen wird und reiner Wasserdampf in einer heftig glühenden Platinröhre nicht zum Zerfallen gebracht werden kann, darin, dafs im ersten Falle die in Berührung mit dem glühenden Metall gebildeten Zersetzungsproducte des Wasserdampfs sich beim

CXXVI, 311; Bull. soc. chim. V, 189; im Ausz. Chem. Centr. 1863, 529; J. pr. Chem. LXXXIX, 385; J. pharm. [3] XLIII, 257.

Aufsteigen schnell unter die für die Verbrennung erforderliche Temperatur abkühlen und zugleich durch das im Wasser gelöst gewesene, entbundene Stickgas verdünnt werden, während im anderen Falle der Wiedervereinigung sowohl wegen der Abwesenheit fremder Gase, als wegen der durch die latente Wärme des Wasserdampfs in allen Theilen des Apparates unterhaltenen hohen Temperatur kein Hindernifs entgegen steht. — H. Sainte-Claire Deville (1) hat ferner auch das Zerfallen der Kohlensäure beobachtet. Vollkommen reines Gas, welches mit einer Schnelligkeit von 7,83 Liter in der Stunde durch eine auf etwa 1300° erhitzte, mit Porcellanstücken gefüllte Porcellanröhre (diese war in einer weiteren Porcellanröhre befestigt, welche ihrerseits wieder in ein eisernes, mit Thon beschlagenes Rohr eingeschoben wurde) strömte, lieferte in einer Stunde 20 bis 30 CC. eines von Kalilauge nicht absorbirbaren Gasgemenges von der Zusammensetzung O 30,0; CO 62,3; N 7,7 Vol. Dieselbe Menge Kohlensäure, in derselben Zeit durch den kalten Apparat geleitet, gab ein unabsorbirbares Residuum von nur 1,4 CC., 14 Vol. O und 86 Vol. N enthaltend.

Zersetzungen durch Wärme.

In einer Abhandlung über physikalische Eigenschaften der Körper im flüssigen und gasförmigen Zustand zieht J. A. Groshans (2) aus der bekannten Eigenschaft der im Gaszustand auf 4 Volume condensirten Körper, bei gleichem Druck und gleicher Temperatur Dampfdichten proportional den Atomgewichten zu haben, für das Verhältnifs der Dampfdichte bei gleichem Druck aber bei den Siedetemperaturen s und s' die Formel

Beziehung zwischen Zusammensetzung und Dampfdichte.

$$\frac{d}{d'} = \frac{s}{s'} \cdot \frac{273 + s'}{273 + s},$$

(1) Compt. rend. LVI, 729; Instit. 1863, 121; N. Arch. ph. nat. XVII, 69; Ann. Ch. Pharm. CXXVII, 108; Zeitschr. Chem. Pharm. 1863, 641; Bull. soc. chim. V, 443; Chem. News VII, 248; im Ausz. Chem. Centr. 1863, 538. — (2) N. Arch. ph. nat. XVII, 5.

Beziehung zwischen Zusammensetzung und Dampfdichte.

in welcher a und a' die Atomgewichte der zwei Körper bedeuten, deren Dampfdichten d und d' verglichen werden. Für Wasser (H_2O_2) ist a' = 18, s' = 100 und d' = 6 (da Wasser als aus 6 Volumen, nämlich 4 Wasserstoff und 2 Sauerstoff angesehen wird) und danach ergiebt sich die Dampfdichte eines Körpers zu

$$d = \frac{a}{18} \cdot \frac{373}{273 + s} \cdot 6$$

Für 24 Körper $C_pH_qO_r$ hat Groshans nach dieser Formel die Dampfdichten berechnet, dabei die nöthige Siedetemperatur als Mittel einiger oft sehr abweichender Angaben verschiedener Beobachter, ohne Rücksicht darauf, dafs die Angaben sich nicht alle auf gleichen Druck beziehen, genommen und erkannt, dafs die so berechneten Dampfdichten dieser 24 Körper nahezu gleich der Atomzahl p + q + r sind. Für zwei Körper $C_pH_qO_r$ und $C_{p'}H_{q'}O_{r'}$ dieser Gruppe ist also

$$\frac{d}{d'} = \frac{p + q + r}{q' + q' + r'}$$

Hiernach glaubt Groshans im Princip als Gesetz annehmen zu dürfen, dafs die Dampfdichten bei gleichem Druck und correspondirenden Temperaturen (wie die Siedetemperaturen) bei allen Körpern $C_pH_qO_r$ im directen Verhältnifs der Atomzahlen stehen, wenn nicht andere unbekannte Ursachen Einflufs auf jene Dampfdichten haben. Wegen dieser unbekannten Einflüsse wird das Verhältnifs der Atomzahl p + q + r zur Dampfdichte d im allgemeinen nicht gleich 1 sondern gleich x sein und dies x wird die *Abweichung* des Körpers genannt. Groshans findet, dafs sich für die Substanzen aller homologen Reihen annähernd dieselben Abweichungen und zwar in derselben Ordnung folgend ergeben. Er ist der Meinung, dafs die Anzahl der möglichen Abweichungen keine grofse sein könne. Da viele isomere Verbindungen sehr verschiedene Siedetemperaturen haben, so können die Abwei-

changen nicht von der Atomzahl und auch nicht vom Atomgewicht abhängig sein, es werden dieselben vielmehr durch die Formel Beziehung zwischen Zusammensetzung und Dampfdichte.

$$\sqrt{\frac{m}{5}}$$

darzustellen versucht, worin m successive = 1, 2, 3 . . . *Vollständige* Reihen werden jene genannt, bei welchen die Abweichung des Körpers, der die m^te^ Stelle in der homologen Reihe einnimmt, $\sqrt{\frac{m}{5}}$ beträgt. Es kommt aber häufig vor, dafs die ersten Abweichungen fehlen, obgleich die ersten Glieder der Reihe existiren; solche homologe Reihen heifsen *unvollständige*.

Für acht homologe Reihen, theils vollständige, theils unvollständige, werden die Abweichungen nach der Formel $\sqrt{\frac{m}{5}}$ berechnet und aufserdem, so weit die Daten reichen, auch noch aus den Siedepunkten; die auf beide Arten berechneten Abweichungen sind annähernd dieselben. Die Reihe $C_nH_{2n}O_4$ zeigt eine Sonderbarkeit, insofern zwischen der Ameisensäure $C_2H_4O_4$ und der Propionsäure $C_6H_{12}O_4$ zwei Abweichungen auftreten, nämlich $\sqrt{\frac{3}{5}} = 0,7745$ und $\sqrt{\frac{4}{5}} = 0,8944$, während zwischen beiden Körpern in der Reihe nur eine Substanz, die Essigsäure, liegt; die Abweichung dieser ist unsicher, ungefähr die Mitte zwischen $\sqrt{\frac{3}{5}}$ und $\sqrt{\frac{4}{5}}$ haltend.

Groshans versteht unter dem *Siedeäquivalent* die Atomzahl p + q + r eines Körpers. Die Siedeäquivalente des Kohlenstoffs, des Wasserstoffs, des Sauerstoffs sind 1, wenn die Atomgewichte dieser Elemente zu 6, $^1/_2$, 8 genommen werden.

Aus der Betrachtung der Verbindungen $C_pH_qO_rCl_s$ will Groshans erschliefsen, ob das Chlor ein einfacher oder zusammengesetzter Körper sei. Beträgt nämlich das Siede-

Beziehung zwischen Zusammensetzung und Dampfdichte (und flüssigem spec. Volum).

äquivalent des Körpers $C_pH_qO_rCl_s$, welches als Product seiner Dampfdichte d und seiner Abweichung gefunden wird (p + q + r + s), so ist das Siedeäquivalent des Chlors gleich 1 und dieses wie C, H und O ein einfacher Körper; berechnet sich aber das Siedeäquivalent der Verbindung zu (p + q + r + s . y) so ist das Siedeäquivalent des Chlors gleich y und ein Atom Chlor ist aus y elementaren Atomen zusammengesetzt. Aus der Berechnung einer grofsen Zahl von Körpern schliefst in dieser Art Groshans, dafs das Chlor aus 8 elementaren Atomen bestehe. Aehnliche Rechnungen sollen die Frage nach der Zusammengesetzheit des Broms u. s. w. entscheiden können. Wegen mangelnder Daten will Groshans keine sicheren Angaben aufser über Chlor machen und glaubt, für Brom sei das Siedeäquivalent 18 bis 20, für Jod 28 oder 30, für Arsenik 7, Zinn 6. Bei der Berechnung wird von der Erfahrung Gebrauch gemacht, dafs Substitutionsproducte dieselben Abweichungen wie die ursprünglichen Substanzen haben.

Im zweiten Theil der Abhandlung wird die Formel $\sqrt{\frac{m}{s}}$ zur Berechnung der Abweichung zu begründen gesucht. Es wird zunächst ausgesprochen, dafs alle Körper, welche in verschiedenen vollständigen Reihen denselben Rang (die gleiche Ordnungszahl m) haben, auch gleiches reducirtes Volum (1) besitzen; es zeigt sich ferner, dafs solchen Körpern auch gleiche Abweichungen zukommen. Hieraus folgt, dafs für alle Körper gleichen Ranges die um 273 vermehrten Siedetemperaturen den Atomgewichten direct und den Siedeäquivalenten verkehrt proportional sind, und ferner, dafs die specifischen Volume in demselben zusammengesetzten Verhältnifs stehen. Für Körper verschiedenen Ranges gilt das Gesetz nur insoweit,

(1) Vgl. Jahresber. f. 1860, 18.

als nicht unbekannte Umstände Einfluſs auf die specifischen Volume haben. Diese unbekannten Ursachen beziehen sich auf den Rang der Körper.

Beziehung zwischen Zusammensetzung und Dampfdichte (und flüssigem spec. Volum).

An der Aetherreihe $C_nH_{2n}O_4$ wird nachgewiesen, daſs die Producte der flüssigen specifischen Volume mit $\frac{p + q + r}{a}$ proportional den Ordnungszahlen m der Glieder der Reihe fortschreiten, und daraus gefolgert, daſs das flüssige spec. Volum eines Körpers überhaupt gefunden wird, wenn man seine Ordnungszahl mit seinem Atomgewicht multiplicirt, durch sein Siedeäquivalent dividirt und endlich mit einer theoretisch constanten Zahl (ungefähr 8,6) multiplicirt. Der letzte Zahlencoëfficient könne durch die Wirkung der Molecularkräfte modificirt werden. Hiernach ist das Verhältniſs der flüssigen spec. Volume zweier Körper, mögen diese derselben oder verschiedenen homologen Reihen angehören, gleich dem Product dreier Verhältnisse, nämlich : der Atomgewichte, der Siedeäquivalente und der Ordnungszahlen (m). Andererseits wird dargethan, daſs das Verhältniſs der flüssigen spec. Volume auch durch das Product folgender drei Verhältnisse gemessen wird : der Atomgewichte, der Siedeäquivalente und der Abweichungen. Also ist das Verhältniſs der Ordnungszahlen gleich dem der Abweichungen. Und da für $m' = 5$ die Abweichung 1 ist, so ist allgemein die Abweichung eine Function von $\frac{m}{5}$; die Form dieser Function wird als $\sqrt{\frac{m}{5}}$ errathen, die Richtigkeit durch Vergleich mit früher aus den Siedetemperaturen berechneten nachgewiesen.

A. Cahours (1) hat gefunden, daſs die Abweichungen von der theoretischen Dichte, welche die Dämpfe

(1) Compt. rend. LVI, 900; Instit. 1863, 145; Bull. soc. chim. V, 438; Ann. Ch. Pharm. CXXVIII, 68; J. pr. Chem. XCI, 69; Chem. News VII, 278; im Ausz. Chem. Centr. 1863, 539.

Beziehungen zwischen Zusammensetzung und Dampfdichte.

vieler Verbindungen bei, dem Siedepunkte naheliegenden Temperaturen zeigen, und welche nach Seiner Vermuthung auf einer Lösung der flüssigen Substanz im Dampf beruhen, auch bei denjenigen Derivaten dieser Verbindungen stattfinden, in welchen Wasserstoff innerhalb des Radicals durch Chlor und analoge Stoffe ersetzt wurde, nicht aber bei solchen, deren typischer Wasserstoff durch positive oder durch Säureradicale substituirt ist. Als Beleg hat Cahours die folgenden Bestimmungen mitgetheilt.

	Siedepunkt	Dampfdichte		
		Beobachtet	bei	Berechnet
Essigsäureanhydrid . . .	137° - 138°	3,678 3,580 3,563 3,584 3,487 3,489	152° 172 185 226 242 255	3,562
Essigs. Methyl	58	2,596	77	2,585
Essigs. Aethyl	74	3,087	98	3,079
Essigs. Amyl	125	4,602	148	4,558
Monochloressigsäure . . .	188	3,810 3,762 3,559 3,445 3,366 3,283	208 208 222 240 261 270	3,278

Auch die Thiacetsäure zeigte, obschon in geringem Grade, eine veränderliche Dampfdichte; die berechnete wurde jedoch, da die Verbindung sich schon bei 138° unter Färbung zu zersetzen anfing, nicht erreicht.

Thiacetsäure $\left.\begin{matrix}C_4H_3O_2\\H\end{matrix}\right\}S_2$.	93 - 95°	2,936 2,889 2,778 2,734 2,864	110° 115 131 138 151	2,634

Die Abkömmlinge der Buttersäure verhalten sich denen der Essigsäure ähnlich. — Cahours bespricht ferner die Verbindungen, bei welchen, obschon sie aus

der Vereinigung zweier gleichen Gas- oder Dampfvolume entstanden sind, das Dampfvolum dennoch nicht gleich der Summe der Volume der Bestandtheile ist, wie die Gay-Lussac'sche Regel verlangt. Er hebt hervor, dafs Salmiak dieser Regel gemäfs 8 Vol. Dampf bildet, während die ähnlich zusammengesetzten Verbindungen von Salzsäure mit Kohlenwasserstoffen (Terpentinöl, Amylen, Caproylen u. a.) nur 4 Vol. Dampf geben, und erklärt diese Verschiedenheit durch die Annahme, dafs im Salmiak Ammoniak und Salzsäure mit Beibehaltung ihres chemischen Characters juxtaponirt seien, während in den anderen und überhaupt in den Verbindungen $C_{2m}H_{2m}X_2$ (worin $X_2 = H_2$, Cl_2, Br_2, HCl u. s. w.) das letztere Glied nur die unbefriedigte Affinität des Kohlenstoffs sättige, in der Verbindung aber seinen individuellen Character nicht mehr besitze, sondern gewissermafsen im latenten Zustande vorhanden sei. — Bei dem Versuch, die Dampfdichte des essigs. Ammoniaks zu bestimmen, blieb krystallisirtes neutrales Acetamid im Ballon zurück.

Die Frage (1), ob sogenannte abnorme (8 Vol. entsprechende) Dampfdichten auf einer Spaltung der Dämpfe beruhen, ist mehrfach erörtert und ihre von Pebal angeregte experimentale Beantwortung von mehreren Forschern versucht worden. Abnorme Dampfdichten.

H. Sainte-Claire Deville und Troost (2) halten die Annahme, dafs die, 8 Volumen entsprechenden Dampfdichten nur scheinbare und auf die Spaltung der Verbindungen zurückzuführen seien, für unzulässig. Sie fanden, dafs Chlorammonium einer Temperatur widersteht, bei welcher Ammoniakgas schon zur Hälfte in Stickgas und Wasserstoff zerfällt, und dafs, wenn bei noch höheren Temperaturen (etwa 1100°) auch das Chlorammonium (in Salz-

(1) Vgl. Jahresber. f. 1862, 5. — (2) In der S. 16 angeführten Abhandlung.

Abnorme Dampfdichten.

säure, Stickstoff und Wasserstoff) zerlegt wird, diese Zersetzungsproducte sich weder beim Erkalten, noch beim Ueberleiten über Platinschwamm in einer dunkelrothglühenden Röhre wieder vereinigen. — Salzs. Aethylamin zerfiel in hoher Temperatur nur zum kleinsten Theil in Aethylchlorür und Ammoniak, die sich beim Erkalten gleichfalls nicht wieder vereinigten. — Cyanammonium, das sich bei den höchsten Temperaturen aus Ammoniak und Kohle bildet, zeigt die abnorme (8 Vol. entsprechende) Dampfdichte schon bei 100°, bei welcher Temperatur ein Zerfallen in Ammoniak und Blausäure nicht angenommen werden kann. Blausäure wird überdies schon in schwacher Glühhitze zerlegt. (Vergl. bei Cyan.) — Deville und Troost erblicken die zunächst liegende Aufgabe der Wissenschaft in der Vervielfältigung von Untersuchungen, um den Kreis hierher gehöriger wohl constatirter Thatsachen zu erweitern.

J. A. Wanklyn und J. Robinson (1) prüften das Verhalten der Dämpfe von Schwefelsäurehydrat und von Phosphorchlorid durch eine Diffusionsanalyse. Sie benutzten zu diesem Zweck, um die mit der Anwendung poröser Scheidewände verbundene Schwierigkeit und Unsicherheit (2) zu umgehen, einen einfachen Apparat, bestehend aus einem 500 CC. fassenden Kolben, über dessen 10 MM. weiten Hals ein zweiter kleinerer Kolben von 100 CC. Inhalt gestülpt war, so dafs zwischen den Wandungen der beiden Hälse ein schmaler Zwischenraum blieb; der obere Kolben war mit einer seitlich angelötheten Gasleitungsröhre versehen. Die zu prüfende Substanz

(1) Lond. R. Soc. Proc. XII, 507; Phil. Mag. [4] XXVI, 545; Compt. rend. LVI, 547; Zeitschr. Chem. Pharm. 1863, 177; J. pr. Chem. LXXXVIII, 490; Bull. soc. chim. V, 249; im Ausz. Chem. Centr. 1863, 536; Zeitschr. anal. Chem. II, 185; Ann. Ch. Pharm. CXXVII, 110. — (2) Wanklyn und Robinson vermuthen, dafs Asbest in höherer Temperatur zersetzend auf flüchtige Verbindungen einwirken kann.

Abnorme Dampf-dichten.

wurde in das größere Gefäß gebracht, der ganze Apparat hierauf in Luftbade über den Siedepunkt der Substanz erhitzt und gleichzeitig durch die seitliche Röhre ein Strom eines trockenen Gases (Luft oder Kohlensäure) zugeleitet, das durch die zwischen den beiden Kolben gebliebene Fuge entweichen konnte. Nachdem die Diffusion eine genügende Zeit gedauert hatte, wurde der Apparat dem Erkalten überlassen und der Inhalt des größeren Kolbens untersucht. Diffundirte der Dampf als Ganzes, so mußte das Residuum noch die ursprüngliche Zusammensetzung zeigen; der specifisch schwerere Bestandtheil mußte dagegen vorwiegen, wenn ein Zerfallen stattgefunden hatte. — Es ergab ein angewandtes Gemenge von 95 Th. Schwefelsäuremonohydrat und 5 Th. Wasser nach 1stündiger Diffusion in Luft bei 520° im Rückstand 60 Th. Schwefelsäuremonohydrat und 40 Th. Schwefelsäureanhydrid. In einem zweiten Versuch hinterließ eine Mischung von 99 Th. Monohydrat und 1 Th. Wasser nach etwas kürzerer Diffusion bei 445° einen Rückstand von der Zusammensetzung: 75 Th. Monohydrat und 25 Th. Anhydrid. Dieses Residuum war in beiden Versuchen theilweise krystallinisch und rauchte an der Luft. — Reines Phosphorchlorid PCl_5 (es enthielt weder Chlorür PCl_3, noch überschüssiges Chlor; die Chlorbestimmung ergab 84,67 pC., die Rechnung erfordert 85,16 pC.) zerfiel, als es im Kohlensäurestrom bei 300° diffundirte (1), theilweise in freies Chlor, das in dem entweichenden Gase nachgewiesen wurde, und in Phosphorchlorür PCl_3, wie die auf Zusatz von Quecksilberchlorid und Salzsäure zum Rückstand erfolgende Fällung von Calomel zeigte. In einem ersten Versuch wurden nach $^3/_4$stündiger Diffusion 0,0175 Grm. Calomel aus dem Rückstande gefällt, in einem zweiten nach 2stündiger Diffusion 0,0288 Grm.

(1) Wenn die Diffusion in atmosphärischer Luft stattfindet, so enthält der Rückstand nicht Phosphorchlorür, sondern Oxychlorid PO_2Cl_3.

Abnorme Dampfdichten.

H. Sainte-Claire Deville (1) hält, ohne die Richtigkeit der Beobachtungen von Pebal (2) und von Wanklyn und Robinson zu bestreiten, doch die Folgerungen dieser Forscher nicht für gerechtfertigt. Er nimmt an, dafs in Ihren Versuchen die Diffusion nicht schon vorhandene Spaltungsproducte geschieden, sondern die Spaltung erst ganz in derselben Weise veranlafst habe, wie die Diffusion in Wasser Alaun und saures schwefels. Kali zerlegt. Als Argument für Seine Ansicht führt Deville noch an, dafs trockenes Salzsäuregas und Ammoniakgas, in ein Gefäfs geleitet, welches durch Quecksilberdampf auf 350° erhitzt wurde, sich unter Temperaturerhöhung (trotz der Abkühlung durch die Wandungen des Gefäfses zeigte das Luftthermometer 394°,5) zu Salmiak vereinigen. Dieser wird demnach bei 394°,5 noch nicht zersetzt, obschon die bei 350° bestimmte Dampfdichte desselben 8 Vol. entspricht. — Wanklyn und Robinson (3) bestreiten dagegen die Zulässigkeit des Vergleichs der Diffusion wässeriger Lösungen in grofse Mengen von Wasser mit der eines Dampfes in einen grofsen Ueberschufs eines indifferenten Gases, weil 1) die wässerige Lösung des Alauns und des sauren schwefels. Kali's schon freie Schwefelsäure enthalten könne, und 2) das Wasser seiner energischen chemischen Verwandtschaft wegen nicht als ein indifferentes Medium zu betrachten sei. — Sie sehen andererseits in dem von Deville beobachteten Zerfallen von Wasser und Kohlensäure nur einen weiteren Beleg für den bekannten Einflufs poröser Substanzen auf chemische Anziehung. — Bezüglich der Bildung von Salmiak oberhalb der Temperatur, bei welcher derselbe die abnorme Dampfdichte zeigt, vermissen Sie den Nachweis, dafs die in raschem Strom zugeleiteten Gase vor ihrer

(1) In der S. 31 angeführten Notiz. — (2) Jahresber. f. 1862, 5. — (3) Compt. rend. LVI, 1237; Bull. soc. chim. V, 481; Chem. Centr. 1863, 541; Zeitschr. anal. Chem. II, 348.

Verbindung wirklich auf 350° erhitzt waren. — H. Sainte-Claire Deville hält in Seiner Erwiederung (1) die Beweiskraft des letztern Versuchs aufrecht; Er wiederholt, dafs das Zerfallen der Kohlensäure nicht in porösen, sondern in dichten Porcellanröhren stattfand und fordert den Beweis, dafs alle solche Substanzen, die eine 8 Vol. entsprechende Dampfdichte zeigen und nur diese, in ihrem eigenen Dampfe bei der Temperatur der Bestimmung, ohne Intervention anderer Körper, und zwar vollständig zerfallen.

Abnorme Dampfdichten.

C. Marignac (2) hat Deville's Ansicht beigestimmt und Sich gegen die absolute Gültigkeit des Satzes, dafs den Molecülen aller zusammengesetzten Körper im Gaszustande gleiche Raumerfüllung zukomme, ausgesprochen. Auch bezüglich der unzerlegten Körper hält Marignac, indem Er auf das so verschiedene Verhalten des Wasserstoffs und der Alkoholradicale im freien Zustande hinweist und die Frage aufwirft, welche Zersetzungsproducte sich ergeben müfsten, wenn 1 Molecül Ammoniak (NH_3) oder Wasser ($H_2\Theta$) der Zersetzung unterworfen werden könnte, die Annahme, dafs das Molecül immer aus mehreren Atomen bestehe, nicht für genügend gerechtfertigt. — H. Kopp (3) betrachtet es noch als eine offene Frage, ob abnorme Dampfdichten in allen Fällen nur als scheinbare oder ob in einigen als wirkliche zu betrachten sind. Er hebt hervor, dafs die Zersetzung einer Verbindung durch Diffusion ihrer wässerigen Lösung in überstehende Flüssigkeit und die Zersetzung von Dämpfen durch das ungleiche Diffusionsvermögen der in denselben anzunehmenden Bestandtheile nicht ganz vergleichbare Vorgänge sind, dafs die an und für sich unwahrscheinliche

(1) Compt. rend. LVI, 1239; Bull. soc. chim. V, 482; Chem. Centr. 1863, 542; Zeitschr. anal. Chem. II, 348. — (2) N. Arch. ph. nat. XVIII, 180. — (3) Ann. Ch. Pharm. CXXVII, 113; Chem. Centr. 1863, 825.

Abnorme Dampfdichten.

Annahme des Freiwerdens von Bestandtheilen einer dampfförmigen Verbindung, lediglich auf Grund eines physikalischen Verhaltens, welches für sie erst dann existirt, wenn sie den freien Zustand angenommen haben, unzulässig erscheint und dafs somit die Diffusion nicht die Ursache des Zerfallens sein kann. — B. H. Paul (1) erblickt dagegen in der verschiedenen Diffusionsfähigkeit der Bestandtheile von Dämpfen eine Kraft, welche die chemische Anziehung derselben überwinden kann.

Auch E. Erlenmeyer (2) hat Seine Ansichten über denselben Gegenstand dargelegt. Bezüglich des Phosphor- und Arsendampfes stellt Derselbe die Hypothese auf, dafs bis jetzt nur die aus 2 Molecülen bestehenden polymeren Modificationen derselben bekannt sind (insofern 4 Vol. Phosphordampf P_4, und 4 Vol. Arsendampf As_4 entsprechen), welche durch genügend hohe Temperatur wohl ebenso in einfache Molecüle gespalten werden können, wie dies für den Schwefeldampf schon gelungen ist (3). Sollte dies nicht erreicht werden, so lasse sich doch immer nur schliefsen, dafs es Verbindungen giebt, die durch eine erhöhte Temperatur schwer oder nicht zerfallen, während andere dadurch leicht in einfachere Atomgruppen (wie der polymere Schwefeldampf) oder in einzelne Atome (Quecksilber, Cadmium) zerlegt werden. Als solche leicht zerlegbare Verbindungen betrachtet Erlenmeyer diejenigen, welchen s. g. abnorme Dampfdichten zukommen. Indem Er annimmt, dafs die Gay-Lussac'sche Regel nur für die Fälle gültig ist, in welchen aus 2 heterogenen Molecülen durch doppelten Austausch zwei neue entstehen, nicht aber für diejenigen, in welchen sie sich zu einem Molecül einer Verbindung vereinigen, sieht Er in den, 8 Vol. entsprechenden Dampfdichten selbst einen ge-

(1) Chem. News VII, 291. — (2) Zeitschr. Chem. Pharm. 1863, 650. — (3) Jahresber. f. 1859, 25.

genügenden Beweis dafür, dafs ein Zerfallen stattgefunden hat. Salmiakdampf ist demnach eine Gemenge von Salzsäure und Ammoniak, *weil* er die abnorme Dichte zeigt. — Die von Deville und Troost beim Zusammenleiten von Salzsäure und Ammoniak beobachteten Erscheinungen erklärt Erlenmeyer (1) durch die Annahme, dafs beide Gase vor dem Zusammentreffen nur eine mäfsige Temperatur (etwa 200°) besafsen, dafs sie sich unter Erhitzung (etwa auf 250°) vereinigten und die Verbindung dann bei weiterer Wärmezufuhr (350°) wieder zerlegt wurde, wobei die Bildung von Salzsäure aus den, mit dem Stickstoff einzeln verbundenen, Chlor- und Wasserstoffatomen die Steigerung der Temperatur auf 394°,5 veranlafst habe. Dafür, dafs der Salmiakdampf bei den Temperaturen, bei welchen Ammoniak schon theilweise zerfällt, die Zersetzungsproducte des Ammoniaks nicht giebt, so wie für die Beständigkeit der Blausäure bei Gegenwart von Ammoniak (im Cyanammoniumdampf) findet Erlenmeyer Analogieen in dem Einflufs, welchen kleine Mengen fremder Gase auf die *Verbindung* von Wasserstoff und Chlor (2), oder von Wasserstoff und Sauerstoff üben. Abnorme Dampfdichten.

H. Kopp (3) hat einige allgemeine Ergebnisse einer gröfsern, über die specifische Wärme starrer Körper ausgeführten Untersuchung in einer vorläufigen Mittheilung besprochen. Er hebt aus den von Ihm beobachteten Fällen, in welchen Verbindungen von analoger chemischer Constitution auch annähernd gleiche Atomwärme (Product aus dem Atomgewicht in die specifische Wärme) haben, diejenigen hervor, für welche diese Analogie in der Zusammensetzung nur dann existirt, wenn die neueren (mehräquivalentigen) Atomgewichte benutzt werden. So wie Spec. Wärme fester Körper. Beziehungen zwischen Zusammensetzung und spec. Wärme.

(1) Zeitschr. Chem. Pharm. 1863, 620 Anmerkung und 736. — (2) Jahresber. f. 1857, 45. — (3) Ann. Ch. Pharm. CXXVI, 362; Compt. rend. LVI, 1251; LVII, 47; Bull. soc. chim. V, 482, 484; Chem. Centr. 1863, 1057; Chem. News VIII, 90; J. pharm. [3] XLIV, 125; gekürzt N. Arch. ph. nat. XVII, 241.

Spec. Wärme fester Körper. Beziehungen zwischen Zusammensetzung und spec. Wärme.

kohlens. oder kiesels. Salze $RC\Theta_3$ oder $RSi\Theta_3$ und salpeters. oder chlors. Salze $RN\Theta_3$ oder $RCl\Theta_3$, so haben auch übermangans. oder überchlors. Salze $RMn\Theta_4$ oder $RCl\Theta_4$ und schwefels. oder chroms. Salze $RS\Theta_4$ oder $RCr\Theta_4$ annähernd gleiche Atomwärmen. — Die Atomwärme einer Verbindung zeigt sich nur von der empirischen, nicht von der rationellen Zusammensetzung abhängig. Bei der Substitution eines s. g. Elementes durch eine Atomgruppe ändert sich die Atomwärme; sie ist gröfser bei Ammoniumverbindungen als bei den entsprechenden Kaliumsalzen, gröfser bei Cyan-, als bei den entsprechenden Chlorverbindungen. — Die Atomwärme eines Körpers, welcher in einer Verbindung enthalten ist oder in ihr angenommen werden kann, läfst sich mit mehr oder weniger Sicherheit indirect bestimmen, indem man von der Atomwärme der Verbindung die bereits bekannte aller übrigen Bestandtheile abzieht. Die Atomwärme wasserhaltiger Verbindungen kann betrachtet werden als zusammengesetzt aus der des Wassers im starren Zustand und der der wasserfreien Verbindung; die der Salze von der Formel $RR\Theta_4$ (chroms. Blei, wolframs. Kalk) als die Summe der Atomwärmen der Verbindungen $R\Theta$ und $R\Theta_3$. — Kopp erörtert weiter, dafs das Dulong-Petit'sche Gesetz, wenn auch auf die gröfsere Zahl der s. g. Elemente (für welche sich die Atomwärme = 6,4 etwa ergiebt,) doch nicht auf alle anwendbar ist : die Atomwärme des Sauerstoffs (Θ) in Verbindungen, in der angegebenen Weise abgeleitet, ist annähernd = 4; die des Kohlenstoffs (C) in Verbindungen = 1,8 (eben so grofs ergab sich die des freien, am Diamant bestimmte); die des Wasserstoffs etwa 2,3; die des Bors zwischen 2 und 3; auch die des Fluors scheint erheblich geringer als 6,4 zu sein. Für den freien Schwefel wurde zwischen 47° und der Mittelwärme der Werth 5,2 gefunden, etwa derselbe leitet sich für den gebundenen Schwefel aus der Atomwärme der Schwefelmetalle ab (Regnault fand für

Spec. Wärme fester Körper.

Beziehungen zwischen Zusammensetzung und spec. Wärme.

den Schwefel zwischen 98° und der Mitteltemperatur die Atomwärme = 6,5). — Kopp hält daran fest, dafs jedem Elemente für den starren Zustand und genügenden Abstand vom Schmelzpunkt eine specifische Wärme zukömmt, welche allerdings nach der Dichte oder Lockerheit der Substanz, nach ihrem krystallinischen oder amorphen Zustand etwas schwanken kann, aber im Wesentlichen für das Element im freien Zustand und in Verbindungen gleich bleibt. — Mit der Zahl der elementaren Atome, welche in 1 Atom einer Verbindung enthalten sind, wächst die Atomwärme; bei Verbindungen derjenigen Elemente, welche sich dem Dulong-Petit'schen Gesetz unterordnen, ist A.W. = n × 6,4 oder es ist $\frac{A.W.}{n} = 6{,}4$ (wenn n die Zahl der elementaren Atome und A.W. Atomwärme bezeichnet); bei Schwefel- und noch mehr bei Sauerstoffverbindungen ergeben sich dagegen für $\frac{A.W.}{n}$ Werthe, welche kleiner sind als 6; für Wasser im starren Zustand ist $\frac{A.W.}{n} = 3$ ungefähr; eine noch niedrigere Zahl wurde bei einigen organischen Substanzen (Zucker, Weinsäure) gefunden.

Zusammengesetztheit der Elemente.

Kopp bespricht zuletzt noch die Folgerungen, welche sich bezüglich der Natur der sogenannten Elemente aus der Atomwärme ergeben. Wäre das Dulong-Petit'sche Gesetz ein allgemein gültiges, so würde die Atomwärme des Jods oder die (aus den Verbindungen abgeleitete) des Chlors zu dem Schlusse berechtigen, dafs diese Stoffe, wenn überhaupt zusammengesetzt, dies doch nur in demselben Grade sein können wie die anderen Elemente; es wäre demnach z. B. nicht zulässig, sie als Superoxyde zu betrachten. Läfst man dagegen das Dulong-Petit'sche Gesetz nur als den Ausdruck einer auf gewisse Elemente beschränkten Regelmäfsigkeit gelten, erkennt man überdies an, dafs nicht allen s. g. Elementen

gleiche Atomwärme zukommt und dafs die Gröfse der Atomwärme der verschiedenen Stoffe ein Maafs für die Complication ihrer Zusammensetzung abgiebt, so sind folgerichtig die unzerlegbaren Stoffe als Verbindungen verschiedener Ordnung zu betrachten; dann erscheint es als möglich, dafs ein nachweisbar zusammengesetzter Körper dieselbe Atomwärme haben kann wie ein s. g. Element. (Vergl. auch S. 33 f.)

Beziehungen zwischen Zusammensetzung und spec. Wärme.

In der Absicht, die Allgemeingültigkeit des von Neumann (1) aufgestellten Gesetzes zu prüfen, wonach bei analog zusammengesetzten Verbindungen das Product der specifischen Wärme mit dem Aequivalentgewicht constant sein soll, — in der Hoffnung ein Gesetz der Abhängigkeit dieses Products von der chemischen Zusammensetzung zu entdecken, hat C. Pape (2) die specifische Wärme wasserfreier und wasserhaltiger schwefels. Salze untersucht. Er bedient sich der Mischungsmethode in der Weise, wie sie Neumann zu seinen Versuchen ausbildete, Er giebt eine Beschreibung des schönen Neumann'schen Apparates, eine ausführliche Darlegung der Berechnungsweise der Versuche und eine Kritik der Arbeiten und Methoden Regnault's zur Bestimmung der specifischen Wärme fester und flüssiger Körper.

Nach Neumann's Verfahren wird die specifische Wärme aus der beobachteten Anfangstemperatur des erhitzten Körpers, der Anfangstemperatur der Mischgefäfsflüssigkeit und der Maximaltemperatur, welche nach dem Eintauchen des heifsen Körpers in der Flüssigkeit eintritt, abgeleitet. Die wirklich eintretende und beobachtbare Maximaltemperatur der Mischung ist nicht nur von den Anfangstemperaturen und den calorischen Werthen (Producten aus Gewicht und spec. Wärme) der Körper abhängig,

(1) Pogg. Ann. XXIII, 81. — (2) Pogg. Ann. CXX, 337, 579; Chem. Centr. 1864, 179.

sondern wird beeinflufst durch die Temperatur der Umgebung, mit welcher das Mischgefäfs durch Strahlung, auch wohl Leitung, Wärme tauscht; sie ist auch bedingt von der Art und Weise wie sich die Temperaturunterschiede zwischen den zusammengebrachten Körpern ausgleichen. Deshalb ist die genaue Berechnung der spec. Wärme aus einem Mischungsversuche nicht ganz einfach. Neumann sucht die Aufgabe dadurch zu lösen, dafs er die Temperaturen der Kühlflüssigkeit und des in dieselbe getauchten Körpers als mathematische Functionen der Zeit hinstellt; er findet dafür Ausdrücke, in welchen aufser den calorischen Werthen der zusammengebrachten Körper und deren Anfangstemperaturen (zur Zeit $t = 0$) auch die Gröfse der freien Oberfläche der Körper, ihr äufseres Leitungsvermögen und die Temperatur der Umgebung als Constante eingehen. Er gelangt zu diesen Functionen durch Integration der linearen Differentialgleichungen, welche das Newton'sche Abkühlungsgesetz liefert. Hierbei ist zu bemerken, dafs Neumann und Pape die Gültigkeit dieses Gesetzes bis zu Temperaturdifferenzen von beiläufig 80° annehmen, während nach den berühmten Arbeiten von Dulong und Petit das Newton'sche Gesetz gemeinlich als nur bei kleinen Temperaturunterschieden, welche allerhöchstens auf 20° ansteigen, gültig angesehen wird. Kennt man erst die Temperatur als Function der Zeit, so kann man leicht eine Beziehuug zwischen der Zeit, welche verfliefst bis das Temperaturmaximum eintritt und den vorerwähnten physikalischen Constanten und Beobachtungsdaten ableiten, auch dann die beobachtete Zeit des Eintritts der Maximaltemperatur benutzen um mittelst derselben jene physikalischen Constanten theilweise zu eliminiren. Die erhaltenen Ausdrücke werden durch Vernachlässigung kleinerer Gröfsen vereinfacht. Im Wesentlichen beruhen die Vereinfachungen darauf, dafs das Verhältnifs des Productes der freien Oberfläche mit der äufseren Leitungsfähigkeit zu dem calorischen

Beziehungen zwischen Zusammensetzung und spec. Wärme.

Beziehungen zwischen Zusammensetzung und spec. Wärme.

Werthe für das Mischgefäfs mit seinem Inhalt sehr klein, hingegen für den eingetauchten Körper grofs ist und wie Pape meint durch Vergröfsern von dessen Oberfläche in allen Fällen sehr grofs gemacht werden kann. Durch mehrere successive Annäherungsrechnungen wird folgender Ausdruck für den calorischen Werth des eingetauchten Körpers gefunden :

$$s = \frac{V_m e^{\lambda_1 T} - V_1 \left(1 - \frac{\lambda_1}{\lambda_2}\right)}{V - V_m e^{\lambda_1 T} - V_1 \frac{\lambda_1}{\lambda_2}} s_1$$

Hierin bedeutet : V den Ueberschufs der Anfangstemperatur des erhitzten Körpers, V_1 den Ueberschufs der Anfangs-, V_m der Maximaltemperatur der Kühlflüssigkeit über die Temperatur der Umgebung, T die vom Moment des Eintauchens bis zum Eintritt des Temperaturmaximums verfliefsende Zeit, s und s_1 die calorischen Werthe des Körpers und des Mischgefäfses mit der Kühlflüssigkeit, zugehörigem Thermometer, Rührer u. s. w., endlich λ_1 und λ_2 zwei Constante. Die erste dieser wird in jedem einzelnen Versuche bestimmt; sie ist gleich der, einige Zeit nach dem Eintauchen constant werdenden Differenz der natürlichen Logarithmen der Temperaturüberschüsse des Mischgefäfses über die Umgebung zu Anfang und Ende eines der Einheit gleichen Zeitabschnittes. Die Constante λ_2 wird nicht in jedem Versuch ermittelt, sondern einzelne Experimente mit einem und demselben Körper werden so eingerichtet, dafs die Anfangstemperatur des Mischgefäfses gleich jener der Umgebung ist; der Werth von λ_2 wird dann aus der transcedenten Gleichung

$$\lambda_1 e^{-\lambda_1} = \lambda_2 e^{-\lambda_2}$$

mit Hülfe des bereits berechneten Werths von λ_1 durch Probiren gefunden.

Obenstehender Ausdruck für den calorischen Werth des Körpers, obgleich nur annähernd genau (die Richtigkeit der Grundlage der Rechnung zugegeben) wird von

Pape zur Berechnung Seiner Versuche, bei welchen der erhitzte Körper stets relativ grofse Oberfläche hatte, gar nicht benutzt; sondern durch abermalige Vernachlässigungen wird die schliefslich angewendete Formel

Beziehungen zwischen Zusammensetzung und spec. Wärme.

$$s = \frac{V_m - V_1 + V_m\lambda_1 T}{V - V_m - V_m\lambda_1 T} s_1 \qquad (I)$$

erhalten; sie unterscheidet sich nur durch die Anwesenheit der letzten Terme in Zähler und Nenner von der gar nicht corrigirten Formel

$$s = \frac{V_m - V_1}{V - V_m} s_1;$$

sie ist durch successive Vernachlässigungen aus der vollständigeren Formel hervorgegangen und es dürfte schwer sein, sich eine Vorstellung von den Grenzen und dem ungefähren Betrag der vernachlässigten Werthe zu machen. Diese Formel I enthält nicht mehr die Correctionsgröfse λ_2, von welcher gesagt wird, dafs ihr Einflufs auf das Resultat nicht unbedeutend sei, wenn gröfsere Stücke einer nicht gut leitenden Substanz zur Untersuchung verwendet werden. Wenn Pape behauptet, dafs die Fehlerquelle, deren Einflufs durch λ_2 beseitigt werden soll, bei den früheren Bestimmungen der spec. Wärme gar nicht beachtet worden sei, so irrt Er (1).

Ueber Pape's Kritik der Regnault'schen Arbeiten wird passender im nächsten Jahresbericht zugleich mit Regnault's Entgegnung berichtet werden.

Als Kühlflüssigkeit benutzt Pape reines Terpentinöl, dessen spec. Wärme in besonderen Versuchen mittelst erhitzten Kupfers bestimmt wird. Die wasserfreien oder nur *ein* Aequivalent Wasser enthaltenden Salze werden im Apparat auf beiläufig 100° erhitzt und dann in das Terpentinöl des Mischgefäfses geworfen. Die Salze mit mehr

(1) Vgl. Neumann in Pogg. Ann. XXIII, 31 und Regnault in Ann. ch. phys. [2] XLVI, 27 ff.

Beziehungen zwischen Zusammensetzung und spec. Wärme.

Krystallwasser werden aber gleich Anfangs in das Terpentinöl gelegt, haben die gleiche Anfangstemperatur mit diesem und werden mit diesem gleichzeitig durch eingebrachtes, auf 100° erhitztes Kupfer erwärmt. Auf diese Art, wo das Salz einen Theil der Masse des Mischgefäfses bildet, können genaue Bestimmungen der spec. Wärme des Salzes nicht gemacht werden. — Die Temperaturänderung des Salzes ist nur klein, der Wärmeeffect des heifsen Körpers vertheilt sich auf das Salz und die beträchtliche calorische Masse des Mischgefäfses mit seinem Inhalt an Terpentinöl, — alle unvermeidlichen Beobachtungsfehler haben einen verhältnifsmäfsig grofsen Einflufs auf das Resultat. Während Pape es als einen Vorzug Seiner Methode vor anderer Forscher Arbeiten bezeichnet, Rücksicht darauf zu nehmen, dafs im Moment des Temperaturmaximums der eingetauchte Körper und die umgebende Flüssigkeit des Mischgefäfses noch nicht im Gleichgewicht sind, beachtet Er nicht, dafs diefs auch für das Salz der Fall ist, das von Anfang an im Terpentinöl lag; nur ist hier ein kleines Zurückbleiben der Temperatur des Salzes gegen jene der leichter beweglichen Flüssigkeit von ungleich gröfserem Einflufs auf das Resultat als in den anderen Fällen, da die ganze Temperaturänderung des Salzes nur einige wenige Grade beträgt. Einige weitere Bedenken gegen die Genauigkeit der Pape'schen Versuche sind zu erheben. Es wird nicht berücksichtigt, dafs Körper von grofser Oberfläche beim Benetzen mit Flüssigkeit sehr merkliche Quantitäten Wärme entwickeln können und dafs aufserdem noch chemische Wirkungen zwischen den Salzen und dem Terpentinöl sich äufsern, die wohl auch von Wärmeentwicklung begleitet sind. Ferner hat im Allgemeinen nicht die ganze Quecksilbermasse des Thermometers die Temperatur der die Thermometerkugel umgebenden Körper, sonach mufs die Angabe des Thermometers corrigirt werden, derart, dafs man berechnet, welches Volum der Theil des Quecksilbers, der

nicht umgeben von der Flüssigkeit des Mischgefäſses ist, haben würde, wenn er von seiner wirklichen Temperatur auf jene der Flüssigkeit gebracht würde. Pape erwähnt einer solchen Correctur nicht und daraus darf, in Anbetracht, daſs Er sich sonst so ausführlich ausspricht, geschlossen werden, daſs Er sie nicht vorgenommen hat. Endlich ist noch zu erwähnen, daſs die genaue Zusammensetzung der Salze keineswegs verbürgt ist, was Pape selbst zugiebt.

Beziehungen zwischen Zusammensetzung und spec. Wärme.

In folgender Tabelle sind die Mittelwerthe der gefundenen spec. Wärmen, deren Producte mit den Aequivalentgewichten und jene spec. Wärmen enthalten, die sich bei Annahme der Richtigkeit des Neumann'schen Gesetzes und des Mittels der gefundenen Producte für jede Gruppe von Verbindungen berechnen.

Salze	Beobachtete spec. Wärme	Product mit dem Aequivalentgew.	Berechnete spec. Wärme
1. Wasserfreie schwefels. Salze.			
$MgOSO_3 + 0\,HO$	0,224	168,0	0,233
$ZnOSO_3 +$ „	0,174	175,3	0,178
$MnOSO_3 +$ „	0,182	172,0	0,185
$CuOSO_3 +$ „	0,184	183,3	0,175
$NiOSO_3 +$ „	0,216	209,5	0,180
2. Schwefels. Salze mit 1 Aeq. Wasser.			
$MgOSO_3 + 1\,HO$	0,264	227,7	0,262
$ZnOSO_3 +$ „	0,202	226,2	0,202
$CuOSO_3 +$ „	0,202	224,0	0,204
$NiOSO_3 +$ „	0,237	256,6	0,209
3. Schwefels. Salze mit 2 Aeq. Wasser.			
$ZnOSO_3 + 2\,HO$	0,224	276,1	0,217
$CuOSO_3 +$ „	0,212	258,9	0,219
4. Schwefels. Salze mit 3 Aeq. Wasser.			
$FeOSO_3 + 3\,HO$	0,247	318,0	0,247
5. Schwefels. Salze mit 5 Aeq. Wasser.			
$MnOSO_3 + 5\,HO$	0,338	509,5	0,332
$CuOSO_3 +$ „	0,316	492,6	0,321
6. Schwefels. Salze mit 7 Aeq. Wasser.			
$MgOSO_3 + 7\,HO$	0,407	625,8	0,396
$ZnOSO_3 +$ „	0,328	588,8	0,339
$NiOSO_3 +$ „	0,341	599,3	0,346
$FeOSO_3 +$ „	0,356	618,6	0,350

Pape zieht den Schlufs : „Das Product aus spec. Wärme und Aequivalentgewicht wächst mit dem Wassergehalte in der Weise, dafs einer Vermehrung desselben um ein Aequivalent eine gleiche Zunahme des Products entspricht.“ Diese Zunahme des Products soll aber eine andere sein, wenn die Salze in nicht krystallisirtem Zustand sich finden (49 im Mittel), als wenn die Salze krystallisirt sind (64 im Mittel). Es soll hieraus mit sehr grofser Wahrscheinlichkeit auf eine verschiedene physikalische Beschaffenheit des Wassers in den wasserhaltigen schwefels. Salzen, je nachdem sie nicht krystallisirt oder krystallisirt sind, geschlossen werden dürfen.

Ausdehnung von Flüssigkeiten.

Potter (1) hat die von Pierre (2) und von Drion (3) ausgeführten Bestimmungen der Ausdehnung von Flüssigkeiten unterhalb und oberhalb ihres Siedepunktes besprochen und erörtert, wie in beiden Fällen die Volume als hyperbolische Functionen der Temperaturen betrachtet werden können. Auf das Wasser findet diese Ausdrucksweise keine Anwendung.

P. Kremers (4) hat Seine Untersuchungen über die Aenderungen, welche die Modification des mittleren Volums durch Aenderungen der Temperatur erleidet, fortgesetzt und bezüglich der Lösungen von Schwefelsäure in Wasser zur Vervollständigung des früher Gegebenen (5) weitere Mittheilung gemacht. Wir geben hier, wie früher, nur die experimentellen Resultate und verweisen in Bezug auf die aus denselben abgeleiteten Folgerungen auf die Orginalabhandlung. — Es ergaben sich für verdünnte Schwefelsäure, welche neben 100 Th. Wasser die über den Columnen stehende Menge von wasserfreier Schwefelsäure enthält und bei 19°,5 das angegebene spec. Gew. zeigt, die nachstehenden Volume für die beigesetzten Temperaturen, das Volum bei 19°,5 = 1 gesetzt.

(1) Phil. Mag. [4] XXVI, 347. — (2) Jahresber. f. 1847-48, 60; f. 1851, 48. — (3) Jahresber. f. 1859, 18. — (4) Pogg. Ann. CXX, 493. — (5) Jahresber. f. 1861, 60.

Ausdehnung von Flüssigkeiten.

Sp. Gew.	Wasserhaltige Schwefelsäure					
	6,5	12,7	21,1	28,4	38,8	49,1
Sp. Gew.	1,0508	1,0950	1,1515	1,1968	1,2559	1,3077
0° C.	0,99452	0,99200	0,98995	0,98908	0,98874	0,98889
19,5	1,00000	1,00000	1,00000	1,00000	1,00000	1,00000
40	1,00838	1,00985	1,01120	1,01182	1,01201	1,01188
60	1,01849	1,02062	1,02260	1,02353	1,02376	1,02343
80	1,03049	1,03270	1,03478	1,03567	1,03573	1,03519
100	1,04409	1,04602	1,04765	1,04828	1,04801	1,04707
	58,8	69,8	88,9	94,6	106,2	122,4
Sp. Gew.	1,3534	1,4007	1,4557	1,4957	1,5341	1,5825
0° C.	0,98900	0,98905	0,98904	0,98895	0,98889	0,98885
19,5	1,00000	1,00000	1,00000	1,00000	1,00000	1,00000
40	1,01175	1,01164	1,01158	1,01158	1,01161	1,01163
60	1,02312	1,02286	1,02271	1,02272	1,02273	1,02276
80	1,03466	1,03422	1,03397	1,03390	1,03389	1,03395
100	1,04621	1,04552	1,04511	1,04490	1,04486	1,04496
	140,1	163,5	176,6	189,8	201,9	220,6
Sp. Gew.	1,6303	1,6814	1,7078	1,7345	1,7506	1,7704
0° C.	0,98878	0,98867	0,98853	0,98827	0,98806	
19,5	1,00000	1,00000	1,00000	1,00000	1,00000	1,00000
40	1,01165	1,01186	1,01203	1,01225	1,01243	1,01265
60	1,02288	1,02330	1,02362	1,02407	1,02446	1,02471
80	1,03414	1,03482	1,03532	1,03597	1,03638	1,03681
100	1,04531	1,04632	1,04696	1,04772	1,04829	1,04879

Spec. Wärme von Flüssigkeiten.

Regnault (1) hat die spec. Wärme einer Anzahl von Flüssigkeiten untersucht. Er fand, dafs dieselbe im allgemeinen sehr rasch mit der Temperatur zunimmt. Er drückt die Wärmemenge, welche man der Gewichtseinheit der Flüssigkeit zuführen mufs um ihre Temperatur von 0^0 auf t^0 zu bringen, durch die Interpolationsformel

$$Q = At + Bt^2 + Ct^3$$

aus. Wäre die spec. Wärme constant für alle Temperaturen, so würde sich die Formel auf das eine Glied mit der ersten Potenz von 4 zurückziehen und der Coëfficient A wäre eben die constante spec. Wärme. Aus drei Ver-

(1) Relation etc. (vgl. S. 18), 262.

Spec. Wärme von Flüssigkeiten.

suchen, in welchen man die Wärmemengen gemessen hat, welche nothwendig sind um die Flüssigkeit auf drei verschiedene Temperaturen zu erwärmen, kann man die Constanten A, B, C berechnen.

Elementare spec. Wärme der Flüssigkeit für eine Temperatur t nennt Regnault die Wärmemenge, welche man der Gewichtseinheit geben mufs, um ihre Temperatur von t^0 auf $(t+1)^0$ zu erhöhen, sie ist bestimmt durch

$$\frac{dQ}{dt} = A + 2Bt + 3Ct^2$$

Meist ist es schwer, drei Versuche mit Erwärmungen zu hinreichend verschiedenen Temperaturen zu machen. Regnault begnügt sich dann mit einer einfacheren Formel

$$Q = At + Bt^2$$

und demgemäfs für die elementare spec. Wärme bei der Temperatur t

$$\frac{dQ}{dt} = A + 2Bt.$$

Für Wasser hat er schon lange gefunden

$$Q = t + 0{,}00002t^2 + 0{,}0000003t^3$$

Nachstehend die Resultate; von der Constante der Formel sind die Logarithmen angegeben, ein nachgesetztes n deutet an, dafs die Constante selbst negativ ist. Wo kein Werth von Log C angegeben, ist die Formel die kürzere mit nur zwei Gliedern.

	Log A	Log B	Log C
Absol. Alkohol . . .	$\bar{1}{,}7384166$	$\bar{3}{,}0499296$	$\bar{6}{,}3436027$
Terpentinöl	$\bar{1}{,}6133977$	$\bar{4}{,}7919279$	$\bar{6}{,}1229947$ n
Schwefelkohlenstoff .	$\bar{1}{,}3714961$	$\bar{5}{,}9112397$	
Aether	$\bar{1}{,}7234538$	$\bar{4}{,}4711026$	*)
Chloroform	$\bar{1}{,}3661435$	$\bar{5}{,}7051430$	
Cyanäthyl	$\bar{1}{,}7063600$	$\bar{3}{,}1032095$	
Essigäther	$\bar{1}{,}7221498$	$\bar{4}{,}7186791$	
Elaylchlorür	$\bar{1}{,}4656676$	$\bar{4}{,}3420165$	
Chlorkohlenstoff (C_2Cl_4)	$\bar{1}{,}2966106$	$\bar{5}{,}9570618$	
Petrolen	$\bar{1}{,}6203828$	$\bar{4}{,}6529106$	
Aceton	$\bar{1}{,}7045201$	$\bar{4}{,}5982214$	
Jodäthyl	$\bar{1}{,}2085549$	$\bar{5}{,}9164183$	

*) Bekanntlich hat $\bar{3}{,}0499296$ die Bedeutung $0{,}0499296 - 3$.

Beispielshalber mögen hier noch die nach der Formel gerechneten elementaren spec. Wärmen zweier Flüssigkeiten Platz finden. Spec. Wärme von Flüssigkeiten.

	Elementare spec. Wärme des	
	Alkohols	Terpentinöls
t = — 20°	0,505315	0,38421
0	0,547541	0,41058
+ 20	0,595062	0,43376
40	0,647877	0,45376
60	0,705987	0,47056
80	0,769381	0,48419
120	—	0,50188
160	—	0,50682

Von einigen Flüssigkeiten konnten nur die *mittleren* spec. Wärmen bestimmt werden :

Chloräthyl	0,42760	zwischen	— 27°,62	und	+ 4°,48
Schwefeläthyl	0,47858	„	+ 20	„	+ 70
Elaylbromür	0,17558	„	+ 13	„	+ 106
Benzol	0,43602	„	+ 20	„	+ 70
Amylalkohol	0,69345	„	+ 10	„	+ 117

Die Wärmemenge, welche nöthig ist um eine Flüssigkeit von t° auf (t + 1)° zu erwärmen, kann als aus zwei Theilen bestehend angesehen werden, einem Theil, welcher nur die Temperatur des Atoms um 1° erhöht, oder mit anderen Worten einem Theil, der die Masseneinheit des Körpers um 1° erwärmt, während Volum und gegenseitige Lage der Molecüle ungeändert bleiben, und einem zweiten Theil, welcher benöthigt ist um die Ausdehnung und die Aenderungen in der molecularen Anordnung zu bewirken; dieser zweite Theil ist proportional der inneren Moleculararbeit; der erste Theil, den Regnault *die spec. Wärme des Atoms* nennt, wird als constant, nicht mit der Temperatur veränderlich angesehen. Die Differenz zweier elementaren spec. Wärmen für verschiedene Temperaturen ist demnach gleich der Differenz der zu den molecularen Aenderungen verwendeten Wärmemengen; diese wird mit der Differenz der elementaren Ausdehnungscoëfficienten verglichen, das Verhältniſs für Alkohol nicht constant

Spec. Wärme von Flüssigkeiten.

gefunden; die spec. Wärme wächst rascher mit der Temperatur als der Ausdehnungscoëfficient.

Regnault untersucht, ob die elementaren spec. Wärmen derselben Substanz für verschiedene Temperaturen nicht in einfachen Beziehungen zu den Volumen stehen, welche diese Substanz bei jenen Temperaturen besitzt. Er findet, dafs für Alkohol, Essigäther und Elaylchlorür die elementare Wärmecapacität rascher wächst als das Volum; das Gegentheil bemerkt er für Schwefelkohlenstoff, Aether und Jodäthyl.

Regnault vergleicht die Producte der Atomgewichte ähnlich zusammengesetzter Flüssigkeiten mit ihren elementaren spec. Wärmen bei gleicher Temperatur, (nämlich 0^0), und dann diese Producte, gebildet mit den elementaren Wärmecapacitäten bei den respectiven Siedetemperaturen bei 760 MM. Druck. Diese Producte sind :

		bezogen auf 0^0	bezogen auf die Siedepunkte
{ Wasser	HO	112,5	113,9
{ Schwefelkohlenstoff	CS_2	111,7	115,4
{ Chlorkohlenstoff .	C_2Cl_4	380,7	407,8
{ Chloroform . . .	C_2HCl_3	346,7	355,9
{ Jodäthyl	C_4H_5J	318,7	336,1
{ Elaylchlorür . . .	$C_4H_4Cl_2$	361,3	407,1
{ Terpentinöl . . .	$C_{20}H_{16}$	698,0	860,8
{ Petrolen	$C_{20}H_{16}$	709,2	1137,3

Nur bei der ersten Gruppe sind diese Producte ziemlich gleich; bei den anderen sind sie sehr merklich verschieden und zwar verschiedener bei den respectiven Siedepuncten, als wenn man für beide Körper gleiche Temperatur (0^0) berücksichtigt.

Endlich vergleicht Regnault noch die Producte der Atomgewichte mit den mittleren spec. Wärmen und zwar zwischen denselben Temperaturgrenzen oder auch zwischen verschiedenen für je zwei Flüssigkeiten, die Er isomorphe nennt, nämlich :

Aether	C_4H_5O	Chloräthyl	C_4H_5Cl	Elaylchlorür	$C_4H_4Cl_2$
Schwefeläthyl	C_4H_5S	Jodäthyl	C_4H_5J	Elaylbromür	$C_4H_4Br_2$

Die Producte fallen sehr verschieden aus.

Sieden.

Von W. R. Grove (1) sind Beobachtungen über die Erscheinungen beim Sieden von Flüssigkeiten mitgetheilt worden, aus welchen wir Folgendes hervorheben. — Ausgekochtes und unter dem Recipienten der Luftpumpe erkaltetes Wasser zeigte, sowohl wenn das Erhitzen durch eine in das Glasgefäfs eingeschmolzene Schleife von Platindraht, dessen beide Enden mit den Polen einer Batterie verbunden waren, als auch wenn es durch eine Lampe bewerkstelligt wurde, stofsweises Kochen und der Wasserdampf hinterliefs bei der Verdichtung, wie lange auch das Kochen fortgesetzt wurde, immer ein kleines Bläschen Stickgas. — Bei $^1/_2$ bis 1 stündigem Kochen von Brom in einer luftleer gemachten und zugeschmolzenen Glasröhre (das Erhitzen geschah auch hier durch eine eingelöthete Schleife von feinem Platindraht; der Versuch war mit der Corrosion des Drahtes durch das Brom beendet) wurden erhebliche Mengen (bis zu $^1/_4$ Cubikzoll) Sauerstoff ausgeschieden; Chlorjod verhielt sich ähnlich. — Geschmolzener Phosphor gab beim Durchgang der Electricität aus Platinspitzen Phosphorwasserstoff (in mehreren Versuchen über 1 Cubikzoll); Schwefel gab unter denselben Umständen Schwefelwasserstoff. Dagegen wurde kein Phosphorwasserstoff erhalten, wenn sich der Phosphor unter dem Recipienten der Luftpumpe in einer Metallschale befand, in welche die electrischen Funken aus einer genäherten Metallspitze überschlugen, oder wenn der Phosphor in einer Atmosphäre von Stickstoff durch eine Glaslinse erhitzt wurde; in diesen beiden Fällen überzog sich die Wandung des Recipienten mit einem Anflug von amorphem Phosphor. — Grove kommt hiernach, indem Er an Donny's Versuche (2) erinnert, zu dem Schlufs, dafs das Sieden nicht oder nicht allein auf der Verände-

(1) Chem. Soc. J. [2] I, 263; Chem. News IX, 149; im Ausz. Chem. Centr. 1864, 209; Dingl. pol. J. CLXXII, 130. — (2) Mémoires de l'Academie royale de Bruxelles 1843.

Sieden. rung des Aggregatzustandes einer Flüssigkeit beruhe, sondern dafs gleichzeitig ein (in der Flüssigkeit gelöstes oder als Zersetzungsproduct derselben auftretendes) permanentes Gas entbunden werde, welches als Kern für die Dampfbildung diene. Er vermuthet, dafs das Stickgas, welches bei der Destillation des Wassers bis zum letzten Tropfen entwickelt wird, in irgend einer Weise mit dem Wasser verbunden war (diese grofse Verwandtschaft des Stickstoffs zum Wasser lasse es zweifelhaft erscheinen, ob jemals völlig reines gasfreies Wasser dargestellt worden sei) und dafs die Entwickelung von Sauerstoff aus Brom und aus Chlorjod, sowie die der Wasserstoffverbindungen aus Phosphor und Schwefel in einem Rückhalt dieser Körper an Sauerstoff, Wasserstoff oder Wasser ihren Grund habe. — Ob eine vollkommen reine Verbindung durch blofse Aenderung ihres Aggregatzustandes, ohne spurweise Zersetzung und Bildung eines permanenten Gases, die Erscheinung des Kochens zeigen könne, betrachtet Grove als eine offene Frage, welche Er jedoch geneigt ist verneinend zu beantworten; die physikalische Trennung der Molecüle ist nach Seiner Annahme immer von einer chemischen Zerlegung begleitet. Grove hebt noch hervor, dafs, Seine Ansicht als richtig vorausgesetzt, das Sieden reiner unzerlegter Stoffe (Elemente) wichtige Resultate liefern müsse, wenn es gelinge, den Versuch bei völligem Ausschlufs der Luft auszuführen. Bezüglich der Erörterung, welche Schwierigkeit die Erfüllung dieser Bedingung bietet, verweisen wir auf die Abhandlung.

Ueberhitzen von Flüssigkeiten. Auf eine Mittheilung J. F. Artur's (1), worin die von Dufour (2) beobachtete Erscheinung des Ueberhitzens von Flüssigkeiten, welche in anderen mit ihnen nicht

(1) Compt. rend. LVII, 92; Instit. 1863, 218. — (2) Jahresber. f. 1861, 37.

mischbaren Flüssigkeiten Tropfenform angenommen haben, auf den Widerstand der zwei concentrischen Hohlkugeln, deren eine der überhitzten, die andere der äufseren Flüssigkeit angehört, zurückgeführt und (für Wasser) der Rechnung unterworfen werden, sowie auf die dort im Anschlufs gegebene Erklärung der Wolken- und Hagelbildung können wir hier nur hinweisen.

Destillation von Gemischen.

J. A. Wanklyn (1) hat bezüglich der Destillation gemengter Flüssigkeiten darauf aufmerksam gemacht, dafs das Verhältnifs, in welchem die Gemengtheile destilliren, nicht allein von ihrem Gewichtsverhältnifs in der Mischung und von der Tension ihres Dampfes bei dem Siedepunkte derselben, sondern auch von der Adhäsion der Flüssigkeiten zu einander und der Dampfdichte der einzelnen Bestandtheile abhängig sein mufs. Vorläufig nur den letzteren Einflufs betrachtend, findet Wanklyn, dafs bei einer Mischung gleicher Gewichte zweier Substanzen von verschiedenem Siedepunkt die Menge, welche von jedem Bestandtheil destillirt, gegeben ist durch dessen Dampftension bei dem Siedepunkt der Mischung multiplicirt mit der Dampfdichte. Der weniger flüchtige Bestandtheil kann demnach unter Umständen schneller in das Destillat übergehen als der flüchtigere. — Eine Mischung von 18 Th. Methylalkohol (Siedep. 66°; Dampfd. 1,107) mit 17 Th. Jodäthyl (Siedep. 72°; Dampfd. 5,397) ergab im ersten Dritttheil des Destillates 6 Th. Methylalkohol und 8,7 Th. Jodäthyl. — Sind die Dampftensionen und -dichten umgekehrt proportional, so destillirt die Mischung unverändert über. Da bei homologen Verbindungen im Allgemeinen einer höheren Formel ein höherer Siedepunkt und zugleich eine gröfsere Dampfdichte entspricht, so erklärt sich einerseits die Schwierigkeit, solche Verbindungen durch frac-

(1) Lond. R. Soc. Proc. XII, 534; Ann. Ch. Pharm. CXXVIII, 328; im Ausz. Pharm. J. Trans. [2] V, 134; Zeitschr. Chem. Pharm. 1863, 698; Phil. Mag. XXVII, 382.

Destillation von Gemischen.

tionirte Destillation zu trennen, und andererseits die Leichtigkeit, mit welcher schwerflüchtige Substanzen im Wasserdampf destilliren.

Zu einem völlig gleichlautenden Ergebnifs ist auch H. Berthelot (1) gelangt. Gemische von Schwefelkohlenstoff und absolutem Alkohol ergaben Ihm bei der Destillation folgende Resultate:

		Gewicht	Spec. Gew.	Procentgehalt an Schwefelkohlenstoff
I. 92 Th. Schwefelkohlenstoff 8 Th. Alkohol	Anfängliche Mischung	100	1,200 bei 20°	92
	Erstes Destillat	8	1,194	91
	Hauptproduct	—	1,195	91
	Rückstand	4,5	1,257	99
II. 88,6 Th. Schwefelkohlenstoff 11,4 Th. Alkohol	Anfängliche Mischung	100	1,172 bei 23°	88,6
	Erstes Destillat	3,8	1,184	90,0
	Hauptproduct	—	1,189	90,5
	Rückstand	3,8	0,958	45,0
III. 90,9 Th. Schwefelkohlenstoff 9,1 Th. Alkohol	Anfängliche Mischung	100	1,189 bei 23°	90,9
	Erstes Destillat	6,3	1,189	90,9
	Hauptproduct	—	1,189	90,9
	Rückstand	5,4	1,177	89,4

Für die Temperatur von 40° verhalten sich die aus der Dampftension und Dampfdichte berechneten destillirenden Antheile von Schwefelkohlenstoff und Alkohol wie 7,7 : 1, wonach ein Gemenge von 88,5 Theilen Schwefelkohlenstoff und 11,5 Theilen Alkohol sich bei der Destillation wie eine homogene Flüssigkeit verhalten müfste. In Folge der gegenseitigen Einwirkung der beiden Substanzen, die sich in der Verminderung der Gesammttension ausspricht, ergab der Versuch III das wenig abweichende Verhältnifs 90,9 : 9,1. Enthält die ursprüngliche Mischung einen kleineren Antheil des schwerer flüch-

(1) Compt. rend. LVII, 430; J. pharm. [3] XLIV, 289; Ann. ch. phys. [4] I, 384; Ann. Ch. Pharm. CXXVIII, 321; Zeitschr. Chem. Pharm. 1863, 698; Chem. Centr. 1864, 241; im Ausz. Bull. soc. chim. V, 464.

tigen Bestandtheils, so bleibt der leichter flüchtige fast rein zurück (I); das umgekehrte Verhältniſs fand in (II) statt; in beiden Fällen hat aber die Hauptmasse des Destillates die Zusammensetzung der unzerlegbaren Mischung. — Ein ähnliches Resultat ergab sich bei der Destillation von 29 Th. absoluten Alkohols und 8 Th. Wasser, wobei eine merkliche Scheidung der Bestandtheile nicht eintrat. — Berthelot zieht hieraus die allgemeine Folgerung, daſs ein Gemenge von zwei neutralen Flüssigkeiten, deren Siedepunkte etwa 20 bis 30 Grade auseinanderliegen und von welchen die schwerer flüchtige 8 bis 10 pC. der Mischung beträgt, durch fractionirte Destillation unter gewöhnlichem Luftdruck nicht zerlegt werden kann. Vgl. den Bericht über organische Chemie bei Caproylalkohol.

Destillation von Gemischen.

Nach E. J. Maumené (1) soll die Anwesenheit geringer Mengen fremder Substanzen auf den Vorgang bei der Destillation einer Mischung zweier Flüssigkeiten einen so groſsen Einfluſs üben, daſs die von Berthelot (und Wanklyn) beobachtete Gesetzmäſsigkeit gar keine practische Bedeutung habe. Maumené sucht dies an einem nicht glücklich gewählten Beispiel (einer käuflichen Mischung von Alkohol und Terpentinöl, deren Alkoholgehalt Er als absolut in Rechnung bringt; die Abweichung des gefundenen vom berechneten Resultat schreibt Er einem Colophoniumgehalt des Terpentinöls zu) zu beweisen. — Berthelot (2) hat hierauf erwiedert, daſs sich aus Versuchen mit Gemengen, deren Zusammensetzung nicht oder nur ungenügend bekannt ist, keinerlei Folgerungen ableiten lassen. Weitere Entgegnungen (3) von Maumené enthalten Nichts was für den Gegenstand von Belang wäre.

(1) Compt. rend. LVII, 955; Chem. Centr. 1864, 244. — (2) Compt. rend. LVII, 985; Chem. Centr. 1864, 245. — (3) Compt. rend. LVII, 1033.

Siedepunkte von Gemischen.

Alluard (1) hat die Siedepunkte einiger Gemenge von zwei Flüssigkeiten, die sich gegenseitig in jedem Verhältnifs lösen, bestimmt. Das Erhitzen geschah mittelst einer constanten Gasflamme; der verflüchtigte Antheil wurde durch einen Condensationsapparat wieder vollständig in das kupferne Destillirgefäfs zurückgeführt. Der constante Siedepunkt t° betrug bei 760 MM. Druck für die nachstehenden Mischungen von

Aether	rein	1	1	1	1	1	0
Schwefelkohlenstoff .	0	2	3,8	5,4	10	20	rein
t°	35°,5	38	39,8	41,7	43	45,5	47,7

Schwefelkohlenstoff .	1	1	1	1	1	1	1	1	1	0
Alkohol	2	4	5	6	8	12	20	30	60	rein
t°	48,1	51,0	57,2	61,0	64,0	67,5	71,5	74,1	77,0	78,5

Alkohol	1	1	1	1	1	1	1	1
Wasser	1,5	3	5	8	10	20	30	60
t°	82,85	84,05	86,20	87,25	89,90	93,20	94,45	97,20

Solche Gemenge mit passender Abänderung der angegebenen Verhältnisse bieten demnach ein Mittel, alle zwischen 35°,5 und 100° intermediären Temperaturen für beliebige Dauer unveränderlich zu erhalten. — Alluard giebt noch an, dafs eine Mischung von 10 Gewichtsth. Aether und 1 Gewichtsth. Schwefelkohlenstoff genau den Siedepunkt des reinen Aethers zeigt und dafs auch bei Mischungen von Alkohol mit Schwefelkohlenstoff oder Wasser ähnliche Erscheinungen beobachtet werden, wonach Er gleichfalls die Bestimmung des Siedepunktes nicht für ein geeignetes Mittel hält, die Reinheit einer Substanz zu constatiren.

Verdampfung.

Th. Tate (2) hat Seine Untersuchungen (3) über Verdampfung und über Absorption von Dämpfen zum Abschlufs gebracht. Er findet, dafs die durch Verdunstung

(1) Compt. rend. LVIII, 82; Ann. ch. phys. [4] I, 243; Zeitschr. Chem. Pharm. 1864, 111; Chem. Centr. 1864, 312. — (2) Phil. Mag. [4] XXV, 331. — (3) Vgl. Jahresber. f. 1862, 45.

bei constantem Druck bewirkte Abkühlung proportional ist dem Producte aus der Tension des Dampfes in die latente Wärme desselben, beide für die gegebene Temperatur; ferner dafs die bei der Absorption von Dämpfen durch trockene Substanzen entbundene Wärme der Spannung der Dämpfe proportional ist und ebenso die Menge von Wasserdampf, welche in einer gegebenen Zeit von concentrirter Schwefelsäure (oder trockenen wollenen Stoffen) aufgenommen wird. Bei dem Verdunsten in trockener Luft bei constanter Temperatur ist die Menge des diffundirten Dampfes in den verschiedenen Luftschichten der Dampfspannung direct und der Entfernung von der dampfbildenden Oberfläche umgekehrt proportional; für ein gegebenes Volum von trockener Luft ist die Zeit, in welcher sich dieselbe mit Dampf sättigt, nahezu unabhängig von der Temperatur, wenn die Flüssigkeit im Ueberschufs vorhanden ist; für verschiedene Luftvolume verhalten sich die Zeiten annähernd wie die Volume.

Th. Tate (1) fand ferner für den Dampf der zweifach-gewässerten Schwefelsäure (SO_3, 2 HO) die Spannkraft Spannkraft von Dämpfen im leeren Raum.

bei 143°,3 C. =	54^{mm},6 Quecksilberhöhe
160,0	127 ,0
176 ,6	254 ,0
187 ,7	406 ,4
198 ,9	585 ,2
204 ,5	711 ,1

Er sieht in diesem Resultat, insofern der Wasserdampf bei Temperaturen, die um 105° niedriger liegen als die angegebenen, annähernd dieselben Spannkräfte zeigt, eine Bestätigung des Dalton'schen Gesetzes, wonach bei gleichen Abständen vom Siedepunkt die Elasticität verschiedener Dämpfe dieselbe sein soll. — Tate führte diese Bestimmungen in einem Apparate aus, den Er für Flüssigkeiten empfiehlt, welche auf Quecksilber einwirken

(1) Phil. Mag. [4] XXVI, 502; N. Arch. ph. nat. XIX, 140.

Spannkraft von Dämpfen im leeren Raum.

und der im Wesentlichen aus einer an einem Ende zugeschmolzenen Glasröhre von der Form eines Heberbarometers besteht, deren umgebogener kurzer Schenkel mit einer Luftpumpe und dem Manometer verbunden ist. Der längere Schenkel wird mit der Flüssigkeit gefüllt und mit dem oberen Theil in ein Oelbad eingefügt.

Die Spannkräfte der Dämpfe von Alkohol, Aether, Schwefelkohlenstoff, Chloroform, Benzol, Chlorkohlenstoff (C_2Cl_4), Chloräthyl, Bromäthyl, Jodäthyl, Holzgeist, Aceton, oxalsaurem Methyl, Terpentinöl und Citronenöl, dann von Quecksilber und ferner von schwefliger Säure, Ammoniak und Schwefelwasserstoff sind in früheren Jahresberichten (1) von 10° zu 10° nach einem von Regnault veröffentlichten Auszug eines Theils Seiner Arbeiten, welche den zweiten Band seiner berühmten „*Relation des expériences pour déterminer les lois et les données physiques nécessaires au calcul des machines à feu*“ bilden, mitgetheilt worden. Da nun das ausführliche Werk vorliegt, so sollen zunächst die früher nicht veröffentlichen Angaben über die Spannkraft der Dämpfe von Elaylbromür, Chlorsilicium, Phosphorchlorür, Borchlorid, Cyanchlorid, dann von Schwefel und ferner von Methyläther C_2H_3O, Chlormethyl C_2H_3Cl, Kohlensäure und Stickoxydul angegeben werden. Die Temperaturen sind am Quecksilberthermometer gemessen, aufser bei den Versuchen mit Schwefel, wo sich die Angaben auf das Luftthermometer beziehen. Regnault giebt auch noch Tabellen in Bezug auf das Luftthermometer, die aber hier wegbleiben sollen. — Die Spannkräfte sind durch MM. Quecksilberdruck gemessen.

(1) Jahresber. f. 1854, 58; f. 1860, 38.

	Elaylbromür $C_4H_4Br_2$ mm	Chlorsilicium $SiCl_3$ mm	Phosphorchlorür PCl_3 mm	Borchlorid $BoCl_3$ mm	Chlorcyan C_2NCl mm
− 30°	—	—	—	98,25	68,30
− 20	1,81	26,49	—	159,46	148,21
− 10	2,60	46,46	—	250,54	270,51
0	4,06	78,02	37,98	381,32	444,11
+ 10	6,56	125,90	62,88	562,94	681,92
20	10,67	195,86	100,55	807,50	1001,87
30	17,24	294,49	155,65	1127,50	1427,48
40	27,44	429,08	233,78	1585,25	1987,96
50	42,86	607,46	341,39	2042,25	2719,29
60	65,57	837,23	485,63	2658,52	3664,24
70	98,16		674,23	3392,12	4873,19
80	143,86			4248,28	
90	206,49				
100	290,56				
110	400,83				
120	543,65				
130	724,74				
140	950,56				
150	1227,78				
160	1562,92				
170	1962,63				
180	2432,98				
190	2979,60				
200	3607,39				
210	4320,45				
220	5121,88				
230	6013,75				
240	6997,06				

Spannkraft von Dämpfen im leeren Raum.

Schwefel.

Die Temperaturen nach dem Luftthermometer.

	mm
390°	272,31
400	328,98
410	395,20
420	472,11
430	560,98
440	663,11
450	779,89
460	912,74
470	1063,17
480	1232,70

Schwefel.

Die Temperaturen nach dem Luftthermometer.

	mm
490°	1422,88
500	1635,32
510	1871,57
520	2133,30
530	2421,97
540	2739,21
550	3086,51
560	3465,38
570	3877,08

Spannkraft von Dämpfen im leeren Raum.

	Methyläther C_2H_3O	Chlormethyl C_2H_3Cl		Kohlensäure	Stickoxydul
			— 25°	13007,02	15694,88
— 30°	576,54	578,99	— 20	15142,44	17586,58
— 20	882,00	883,25	— 15	17582,48	19684,33
— 10	1306,63	1309,61	— 10	20840,20	22008,05
0	1879,02	1891,00	— 5	23441,84	24579,20
+ 10	2628,97	2663,81	0	26906,60	27420,97
20	3586,01	3666,95	+ 5	30758,80	30558,64
30	4777,99	4940,46	10	34998,65	34019,09
			15	39646,86	37881,66
			20	44716,58	42027,88
			25	50207,32	46641,40
			30	56119,05	51708,55
			35	62447,30	57268,08
			40	69184,45	63359,78
			45	76314,60	

Die Spannkraft des Ammoniaks und des Schwefelwasserstoffs wurden aufser dem, was darüber schon im Jahresber. für 1860, 41 steht, mit einem anderen Apparat und in gröfserem Temperaturintervall bestimmt. Diese neueren vollständigeren Angaben werden hier mitgetheilt.

	Ammoniak	Schwefelwasserstoff		Ammoniak	Schwefelwasserstoff
— 30°	866,09		+ 40°	11595,30	22582,46
— 20	1392,13	4438,45	50	15158,33	27814,77
— 10	2144,62	6084,57	60	19482,10	33740,16
0	3183,84	8206,29	70	24675,55	40353,25
+ 10	4574,03	10896,32	80	30848,09	
20	6387,78	14151,51	90	38109,22	
30	8700,97	18035,35	100	46608,24	

Regnault findet, dafs für alle Substanzen die Spannkraft der Dämpfe am besten nach folgender Formel berechnet werden kann :

$$\log F = a + b\alpha^t + c\beta^t$$

Darin ist F die in Millimetern Quecksilberhöhe ausgedrückte Spannkraft, t gleich der in Centigraden ausgedrückten Temperatur T des Dampfes ± einer gewissen Zahl. Die erste nachfolgende Tabelle giebt für die einzelnen Substanzen die Werthe der Constanten an. α und β sind immer positiv; es sind nur ihre Logarithmen angegeben (1).

(1) Es wird die bekannte Schreibweise

$\log \beta = \bar{1},9940498 = 0,9940498 - 1$ angewendet.

Da eine der Exponentialgröfsen meist sehr klein, so sind neue Formeln mit nur einer Exponentialgröfse, also nur 3 Constanten, nämlich $\log F = a + b\alpha^t$ aufgestellt. Die zweite der nachfolgenden Tabellen giebt die Constanten dieser Formel für die verschiedenen Substanzen. Die Formeln gelten für die Angaben des Luftthermometers. Spannkraft von Dämpfen im leeren Raum.

Tabelle für die Formel $\log F = a + b\alpha^t + c\beta^t$.

	a	b	c	log α	log β	t
Wasser . . .	6,2640348	—4,9253268	—1,3796663	$\bar{1}$,9983438	$\bar{1}$,9940493	T+ 20°
Alkohol . . .	5,4562028	—4,9309960	+0,0485397	$\bar{1}$,9970857	$\bar{1}$,9409485	T+ 20
Aether . . .	5,0286298	+0,0002284	—3,1906390	0,0145775	$\bar{1}$,9968777	T+ 20
Schwefelkohlenstoff . . .	5,4011662	—3,4405663	—0,2857386	$\bar{1}$,9977628	$\bar{1}$,9911997	T+ 20
Chloroform . .	5,2253893	—2,9531281	—0,0668673	$\bar{1}$,9974144	$\bar{1}$,9868176	T— 20
Benzol . . .	5,1309348	—4,1408748	—0,3880000	$\bar{1}$,9974554	$\bar{1}$,9802079	T+ 24
Chlorkohlenstoff	12,0962331	—9,1375180	—1,9674890	$\bar{1}$,9997120	$\bar{1}$,9949780	T+ 20
Chloräthyl . .	5,3517889	—3,2622870	—0,0969484	$\bar{1}$,9972428	$\bar{1}$,9797147	T+ 32
Bromäthyl . .	5,3894368	—3,4977248	—0,1214656	$\bar{1}$,9973769	$\bar{1}$,9828164	T+ 24
Holzgeist . .	5,9051569	—4,5376050	—0,3666842	$\bar{1}$,9977329	$\bar{1}$,9891933	T+ 14
Elaylbromür .	5,0188136	—5,2589812	+0,4162589	$\bar{1}$,9975516	$\bar{1}$,9712880	T+ 28
Aceton . . .	5,3092711	—3,1660222	—0,1479018	$\bar{1}$,9869193	$\bar{1}$,6827856	T— 22
Chlorsilicium .	4,5959425	—3,2287708	0	$\bar{1}$,9965260		T+ 26
Phosphorchlorür	4,7479108	—3,1683558	0	$\bar{1}$,9968895		T
Borchlorid . .	4,8189296	—2,7620845	+0,0120096	$\bar{1}$,9965575	$\bar{1}$,9770709	T+ 27
Cyanchlorid .	6,7987932	—4,5779773	—0,3863952	$\bar{1}$,9983200	$\bar{1}$,9762571	T+ 30
Oxals. Methyl .	5,0791019	—2,9978350	0	$\bar{1}$,9974606		T—110
Terpentinöl . .	4,2647889	—4,6774900	+0,7286714	$\bar{1}$,9966890	$\bar{1}$,9868828	T
Quecksilber .	5,6640459	—7,7449870	—0,3819711	$\bar{1}$,9987562	$\bar{1}$,9880968	T
Schwefel . . .	5,1545081	—2,7445700	0	$\bar{1}$,9986684		T
Schweflige Säure	5,6663790	—3,0146890	—0,1465400	$\bar{1}$,9972989	$\bar{1}$,9872900	T+ 28
Methyläther .	5,2032548	—2,2577857	0	$\bar{1}$,9965861		T+ 20
Chlormethyl .	5,4884600	—2,7257704	0	$\bar{1}$,9969750		T+ 30
Ammoniak . .	11,5043330	—7,4503520	—0,9499674	$\bar{1}$,9996014	$\bar{1}$,9939729	T+ 22
Schwefelwasserstoff . . .	5,5881602	—2,0718690	+0,0145224	$\bar{1}$,9966926	$\bar{1}$,9579740	T+ 28
Kohlensäure .	5,6771989	—2,2651888	+0,6888035	$\bar{1}$,9947089	$\bar{1}$,9910406	T+ 26
Stickoxydul .	9,2420206	—5,0562070	0	$\bar{1}$,9991451		T+ 26

Spannkraft von Dämpfen im leeren Raum.

Tabelle für die Formel $\log F = a + b\alpha^t$.

	a	b	log α	t
Wasser	5,4233177	—5,4642763	$\bar{1}$,9972311	T + 20°
Alkohol	5,5431975	—5,0194510	$\bar{1}$,9972021	T + 20
Aether	5,1783777	—3,3401585	$\bar{1}$,9970503	T + 20
Schwefelkohlenstoff	5,0330157	—3,3581546	$\bar{1}$,9970960	T + 20
Chloroform . . .	5,0858959	—2,8805020	$\bar{1}$,9971359	T — 20
Benzol	4,6766684	—4,0746084	$\bar{1}$,9965676	T + 24
Chlorkohlenstoff .	4,9193542	—3,9281281	$\bar{1}$,9970602	T + 20
Chloräthyl . . .	5,0708377	—3,0782842	$\bar{1}$,9967117	T + 32
Bromäthyl . . .	5,0624175	—3,3921716	$\bar{1}$,9969523	T + 24
Jodäthyl	4,5800247	—2,7820651	$\bar{1}$,9966846	T — 8
Holzgeist	5,3214897	—4,3206220	$\bar{1}$,9969288	T + 14
Elaylbromür . . .	5,5784750	—5,4023837	$\bar{1}$,9981344	T + 28
Aceton	5,1516986	—2,8563465	$\bar{1}$,9971210	T — 22
Chlorsilicium . . .	4,5959425	—3,3287708	$\bar{1}$,9965260	T + 26
Phosphorchlorür .	4,7479108	—3,1683558	$\bar{1}$,9968895	T
Borchlorid . . .	4,8499449	—2,7930400	$\bar{1}$,9966440	T + 27
Cyanchlorid . . .	4,6723407	—2,8879200	$\bar{1}$,9954028	T + 30
Oxals. Methyl . .	5,0794019	—2,9973350	$\bar{1}$,9974606	T — 110
Terpentinöl . . .	6,1736369	—5,8576666	$\bar{1}$,9984296	T
Quecksilber . . .	6,0617954	—7,7607654	$\bar{1}$,9989249	T
Schwefel	5,1545081	—2,7445700	$\bar{1}$,9986684	T
Schweflige Säure .	5,2802250	—2,7750750	$\bar{1}$,9965172	T + 28
Methyläther . . .	5,2082548	—2,2577857	$\bar{1}$,9965861	T + 20
Chlormethyl . . .	5,4884600	—2,7257704	$\bar{1}$,9969750	T + 30
Ammoniak . . .	5,7164879	—2,6124790	$\bar{1}$,9967812	T + 22
Schwefelwasserstoff	5,6672296	—2,1364154	$\bar{1}$,9968989	T + 28
Kohlensäure . . .	6,1787956	—2,0729820	$\bar{1}$,9971008	T + 26
Stickoxydul . . .	9,2420206	—5,0562070	$\bar{1}$,9991451	T + 26

Da die Basen der Exponentialgröfsen, α und β, ächte Brüche sind, so kann der allein von der Temperatur abhängige Theil $b\alpha^t + c\beta^t$ nicht bis ins Unendliche wachsen; es geht also aus diesen Formeln hervor, dafs die Spannkraft irgend eines Dampfes nicht ins Unendliche mit der

Temperatur zunimmt, sondern gegen eine gewisse Grenze convergirt. Eine einzige Substanz, der Aether, scheint eine Ausnahme zu machen, da für ihn log α = 0,0145775 gefunden, also α gröfser als 1 ist. Der Coëfficient b = 0,000284 ist sehr klein. Regnault hebt hervor, wie schwer es sei, reinen Aether zu erhalten, und macht namentlich auch noch bekannt, dafs Aether, welcher vor allen fremden Einflüssen durch Einschmelzen in Glasröhren, die er fast vollständig erfüllt, geschützt ist, mit der Zeit eine Aenderung erfährt, wahrscheinlich eine isomere (1). Die chemische Analyse läfst sie nicht erkennen, allein die Spannkraft der Dämpfe des länger aufbewahrten Aethers ist merklich geringer geworden. Deshalb betrachtet Regnault die Anomalie, welche der Aether in den Spannungsformeln zeigt, als keinen ernstlichen Einwand gegen das eben ausgesprochene allgemeine Gesetz bildend. Aufserdem kann man die Constanten der Formel so abändern, dafs a = 5,5111670, b = — 3,0926501, c = — 0,5802977, log α $\bar{1}$,9978164 und log β = $\bar{1}$,9943828 t = T + 20°; die berechneten Spannkräfte stimmen dann immerhin noch sehr gut mit den beobachteten und zeigen keine gröfseren Abweichungen von diesen als die Beobachtungen, welche mit Aether verschiedener Bereitung angestellt sind, unter einander verrathen. Jetzt aber ist auch beim Aether α ein ächter Bruch.

Spannkraft von Dämpfen im leeren Raum.

Regnault giebt noch folgende Zusammenstellung der *Siedepunkte* von Flüssigkeiten bei 760 MM. Druck. Diese Angaben sind zum Theil schon früher publicirt (2).

(1) Jahresber. f. 1854, 59. Bei anderen Versuchen blieb der weniger flüchtige Theil nach Abdestillation des Aethers zurück. — (2) Jahresber. f. 1849, 37 u. a. O.

Stickoxydul . .	— 87°,90	Borchlorid . .	+ 18°,23	Alkohol . . .	+ 78°,26
Kohlensäure . .	78 ,2	Aether . . .	34 ,97	Benzol . . .	80 ,36
Schwefelwasserstoff	61 ,8	Bromäthyl . .	38 ,37	Wasser . . .	100 ,00
Ammoniak . .	38 ,5	Schwefelkohlenstoff	46 ,20	Elaylbromür . .	131 ,60
Chlor	33 ,6	Aceton . . .	56 ,30	Terpentinöl . .	159 ,15
Chlormethyl . .	23 ,73	Chlorsilicium .	56 ,81	Oxals. Methyl .	164 ,20
Methyläther . .	23 ,65	Chloroform . .	60 ,16	Citronöl . . .	174 ,80
Schweflige Säure	10 ,08	Holzgeist . . .	66 ,78	Quecksilber . .	357 ,25
Chloräthyl . .	+ 12 ,50	Phosphorchlorür	73 ,80	Schwefel . . .	490 ,00
Cyanchlorid . .	12 ,66	Chlorkohlenstoff	76 ,50		

Spannkraft der Dämpfe im gaserfüllten Raum.

Die Spannkraft der Dämpfe im gaserfüllten Raume findet Regnault (1) durch directe Versuche stets etwas geringer, als sie bei gleicher Temperatur im leeren Raume sich ergiebt. Für Wasser hat Er dies schon früher nachgewiesen (2), für Aetherdämpfe sind die Unterschiede sehr merklich, z. B.

Temperatur	Unterschied der Spannkräfte im leeren und lufterfüllten Raum
	mm
33°,62	20,9
30 ,97	13,4
26 ,52	6,5
22 ,83	4,4
20 ,05	4,2
14 ,26	3,3

Der Unterschied zwischen der Spannkraft des Aetherdampfes in Luft und leerem Raume ist absolut genommen gröſser als für Wasserdämpfe, er nimmt mit der Spannkraft selbst zu. Die Versuche mit Schwefelkohlenstoff und Benzol führen zum selben Resultat. Die Unterschiede der Spannkräfte im leeren und im gaserfüllten Raume sind bei weniger flüchtigen Flüssigkeiten kleiner als bei solchen, die niederen Siedepunkt haben. Als Resultat Seiner verschiedenen Beobachtungen giebt Regnault an: das Dalton'sche Gesetz über die Gemenge von Gasen und Dämpfen könne als ein theoretisches ange-

(1) Relation etc. (vgl. S. 18), 679 ff.; vgl. Jahresber. f. 1850, 60, wo nach einem Auszuge berichtet wurde. — (2) Ann. ch. phys. [3] XV, 134.

sehen werden, welches sich wahrscheinlich streng bewahrheiten würde, wenn man die Gase in Gefäfse einschliefsen könnte, deren Wände von der flüchtigen Flüssigkeit selbst in hinlänglicher Dicke gebildet wären. Die hygroscopische Anziehung anderer Gegenstände macht, dafs dieses Gesetz nur sehr unvollkommen in den beobachtbaren Erscheinungen statthat.

Spannkraft der Dämpfe aus gemengten Flüssigkeiten.

Die von Regnault (1) angestellten Versuche über die Spannkraft des Dampfes aus gemengten Flüssigkeiten wurden nach der statischen Methode gemacht, d. h. es wurde direct der Druck gemessen, dem bei bestimmter Temperatur die Elasticität des in den leeren Raum ausgebreiteten Dampfes das Gleichgewicht hält, und auch nach der dynamischen Methode, d. h. es wurde die Temperatur des Dampfes des Flüssigkeitsgemenges beobachtet, wenn dieses unter dem Drucke einer künstlichen Atmosphäre siedete.

Die nach der statischen Methode ausgeführten Versuche führten zu denselben Schlüssen, zu welchen auch Magnus (2) gelangt ist. Als Gemenge zweier Flüssigkeiten, welche keine merkliche auflösende Wirkung auf einander üben, wurden untersucht: Wasser mit Schwefelkohlenstoff, Wasser mit Chlorkohlenstoff C_2Cl_4, Wasser mit Benzol; die beobachteten Dampfspannungen dieser Gemenge sind (im gasleeren Raum) nahezu gleich der Summe der Spannungen, welche die Dämpfe der getrennten Flüssigkeiten bei derselben Temperatur zeigen. Also in diesem einen Fall ist Dalton's Gesetz richtig. Als Gemenge zweier Flüssigkeiten, die sich nach mehr oder weniger beträchtlichen Proportionen, aber nicht in unbegrenzten Mengen in einander lösen, wurde ein Gemisch aus gleichen Volumtheilen Aether und Wasser untersucht. Das Ge-

(1) Relation etc. (vgl. S. 18), 715; vgl. Jahresber. f. 1850, 59, wo auch Zahlenangaben sich finden. — (2) Pogg. Ann. XXXVIII, 481.

Spannkraft der Dämpfe aus gemengten Flüssigkeiten.

misch giebt einen Dampf, dessen Spannung nicht gleich der Summe der Dampfspannungen des Aethers und des Wassers ist, sondern nur ungefähr jener des Aethers selbst gleich ist. Als dritte Klasse von Gemengen zweier Flüssigkeiten wurden die Mischungen von Substanzen genommen, die sich gegenseitig in jedem Verhältnifs lösen. Es wurden untersucht drei Gemische von Schwefelkohlenstoff und Aether in verschiedenen Verhältnissen, zwei verschiedene Mischungen von Chlorkohlenstoff (C_2Cl_4) mit Schwefelkohlenstoff und ein Gemisch von Benzol mit Alkohol. Es ergiebt sich, dafs der gemischte Dampf, den sie in einem gasleeren Raume entwickeln, im allgemeinen eine geringere Spannkraft hat, als sie der flüchtigsten der zwei Flüssigkeiten allein bei derselben Temperatur zukäme. Aber für eine grofse Zahl dieser Gemische zweier flüchtigen Flüssigkeiten ist es möglich, Mischungsverhältnisse zu wählen, so, dafs der entwickelte Dampf eine Spannkraft besitzt, die gröfser als die Spannkraft der flüchtigeren Flüssigkeit allein, immer aber kleiner als die Summe der Spannkräfte der Dämpfe der zwei Flüssigkeiten ist.

Nach der dynamischen Methode wurden Versuche mit Gemengen von Wasser mit Terpentinöl, von Wasser mit Schwefelkohlenstoff, von Wasser mit Benzol angestellt. Die Erscheinung ist sehr complicirt, denn der Vorgang ändert sich mit der Lebhaftigkeit des Siedens. Bei schwachem Kochen findet man häufig die Temperatur des Dampfes gleich jener, für welche die Summe der Spannkräfte der zwei Dämpfe dem herrschenden Druck Gleichgewicht hält; bei stärkerem Feuer wird das Kochen sehr unruhig, die Temperatur steigt und erreicht endlich jene Höhe, bei welcher die flüchtigere Flüssigkeit unter demselben Druck sieden würde, wenn sie allein wäre. Bildet die flüchtigere Flüssigkeit die untere Schichte, so entstehen wahrscheinlich in der oberen Flüssigkeitsschichte Kanäle, durch welche der Dampf der flüchtigeren Flüssigkeit hindurchgehen kann, ohne merklich viel Dampf-

der weniger flüchtigen Substanz mitzunehmen. Die Unregelmäfsigkeiten im Kochen sind namentlich bei geringem Druck sehr hervortretend. Die Temperatur, welche das Thermometer anzeigt, hängt ab von der Art, wie das Feuer angebracht ist. Das Sieden eines Gemisches zweier Flüssigkeiten, die sich vollkommen in einander lösen (Schwefelkohlenstoff mit Aether, Benzol mit Schwefelkohlenstoff, Alkohol mit Benzol), ist viel regelmäfsiger als man es für übereinandergeschichtete Flüssigkeiten beobachtet. Das in den Dampf tauchende Thermometer nimmt oft eine so constante Temperatur an, wie im Dampf einer einzigen Flüssigkeit. Diese Temperatur scheint aber nicht in einfachen Beziehungen zu den Siedetemperaturen der zwei einzelnen Flüssigkeiten bei gleichem Druck zu stehen. Das Verhältnifs des Drucks, unter welchem das Kochen stattfindet, zu der Summe der Spannkräfte, welche die Dämpfe der zwei Flüssigkeiten einzeln bei der beobachteten Temperatur des Dampfgemisches besitzen würden, nimmt mit wachsendem Druck für dasselbe Flüssigkeitsgemisch merklich zu.

Spannkraft der Dämpfe aus gemengten Flüssigkeiten.

Regnault (1) hat untersucht, ob der feste oder flüssige Aggregatzustand eines Körpers von Einflufs sei auf die Spannkraft des Dampfs, welchen er bei gegebener Temperatur in gasleerem Raume entwickelt. Er findet, wie Er schon früher für Wasser bemerkt hatte, dafs die Molecularkräfte, welche das Erstarren eines Körpers bedingen, keinen durch die Versuche zu erkennenden Einflufs auf die Spannkraft seines Dampfes im leeren Raume ausüben. Die Versuche wurden mit Benzol, Elaylbromür $C_4H_4Br_2$, Eisessigsäure, Cyanchlorid und Chlorkohlenstoff C_2Cl_4 angestellt. Bei dieser Gelegenheit hat Regnault auch den Erstarrungs- oder Schmelzpunkt dieser Substanzen genau untersucht und gefunden :

Einflufs des Aggregatzustandes eines Körpers auf die Spannkraft seines Dampfs.

Schmelzpunkte.

(1) Relation etc. (vgl. S. 18), 751.

Schmelz-	oder	Erstarrungspunkt	des	Benzols	bei + 4°,45
"	"	"	"	Elaylbromürs	+ 9°,53
"	"	"	"	Cyanchlorids	— 7°,4 (1)
"	"	"	"	Chlorkohlenstoffs C_2Cl_4	— 24°,73

Die Eisessigsäure bleibt fest bis + 16°, aber einmal flüssig geworden ist es sehr schwierig das Erstarren wieder hervorzurufen; man kann ohne Erfolg bis — 8°, ja — 10° abkühlen, trotz lebhafter Erschütterungen. Nur die Berührung mit einer Glasspitze oder noch besser einem Krystall der Substanz bringt sofortiges Erstarren in diesem Zustand der Ueberschmelzung zu Wege.

Spannkraft von Luft.

B. Stewart (2) hat nach einer vorliegenden kurzen Anzeige für die Spannungszunahme der atmosphärischen Luft, wenn sie bei constantem Volum erhitzt wird, den Coëfficienten 0,003672 (für 1° C.) gefunden.

Latente Wärme der Dämpfe.

Regnault hat Seine älteren Versuche über die latente Wärme des Wasserdampfes bei verschiedenem Druck (3) ausgedehnt auf die Dämpfe einer grofsen Zahl anderer Substanzen, und Er veröffentlicht einstweilen (4) die Untersuchungen über die latente Wärme der Dämpfe von Flüssigkeiten mittlerer Flüchtigkeit (Siedepunkt von + 10° bis 160° bei gewöhnlichem atmosphärischem Druck). Die Methoden und Apparate zu diesen neueren Arbeiten sind im Wesentlichen die schon in der ersten Untersuchung benutzten; nur mufsten die Apparate so geändert werden, dafs nicht mehr aufserordentlich grofse Quantitäten der zu untersuchenden Substanz nöthig waren.

Regnault findet z. B., dafs die Gewichtseinheit von Schwefelkohlenstoffdampf, der bei einem Druck von 5590,33 MM. gesättigt war, wenn dieser Dampf sich in Flüssigkeit verwandelt und deren Temperatur dann auf 26°,28 sinkt, 95,500 Wärmeeinheiten entwickelt. Wäre

(1) — 7°,4 ist auf S. 759, — 7°,04 auf S. 483 der citirten Rel. angegeben. — (2) Lond. R. Soc. Proc. XII, 674. — (3) Jahresber. f. 1847-48, 87. — (4) Relation etc. (vgl. S. 18), 761.

die Temperatur der entstandenen Flüssigkeit nicht nur bis 26°,28 gesunken, sondern bis 0°, so wäre eine weitere Anzahl von Wärmeeinheiten abgegeben worden, welche mit Hülfe der Kenntnifs der spec. Wärme des flüssigen Schwefelkohlenstoffs sich zu 6,238 berechnet. Also ist 95,500 + 6,238 = 101,738 Wärmeeinheiten, das, was Regnault die *totale Wärme* des unter dem Druck von 5590,33 MM. gesättigten Schwefelkohlenstoffdampfes nennt, d. h. die Wärmemenge, welche dieser Dampf (die Gewichtseinheit) hergiebt, wenn er in Flüssigkeit von 0° sich verwandelt. Die totale Wärme des Dampfes von Schwefelkohlenstoff (und anderer Flüssigkeiten) nimmt rasch mit dem Druck und der Temperatur, bei welchen das Sieden der Flüssigkeit stattfindet, zu und zwar ist diese Zunahme gröfser als sie beim Wasser sich ergiebt. Construirt man eine Curve, deren Abscissen die Siedetemperaturen (bei verschiedenem Druck) und deren Ordinaten die entsprechenden totalen Wärmemengen des Dampfes sind, so ist diese Curve nur annähernd eine gerade Linie für das Wasser, für den Schwefelkohlenstoff hat sie aber eine sehr ausgesprochene Krümmung sie wird durch eine parabolische Formel

Latente Wärme der Dämpfe.

$$X = A + BT + CT^2$$

dargestellt, X die totale Wärmemenge des bei der Temperatur T gesättigten Dampfes bedeutend. Für den Schwefelkohlenstoff ist A = 90,0, B = + 0,1460, C = — 0,0004123.

Die für den Alkohol construirte Curve zeigt Unregelmäfsigkeiten; sie hat gegen 80° einen Inflexionspunkt und hat auch sonst allerlei Einbiegungen. Vielleicht rührt diese Anomalie von nicht permanenten Moleculaenderungen her, die der Alkohol beim Sieden unter hohem Druck erleidet. Aufserdem ist es schwer, reinen Alkohol zu erhalten und der Alkohol zeigte in allen physikalischen Untersuchungen, denen ihn Regnault unterwarf, Anomalieen. Nachstehend die totale Wärme des Dampfes von Schwefel-

Latente Wärme der Dämpfe.

kohlenstoff und von Alkohol, wie sie den Temperaturen T oder den Spannkräften F entsprechen. Die Tabelle für Schwefelkohlenstoff ist nach der vorhin mitgetheilten parabolischen Formel berechnet, für Alkohol hat man die Ordinaten der graphischen Curve genommen.

Schwefelkohlenstoff

T	F	X	Unterschiede
	mm		
1°	127,9	90,00	1,42
10	198,5	91,42	1,33
20	298,0	92,75	1,26
30	434,6	94,01	1,17
40	617,5	95,18	1,09
50	857,1	96,27	1,01
60	1164,5	97,28	0,92
70	1552,1	98,20	0,84
80	2032,5	99,04	0,76
90	2619,1	99,80	0,68
100	3325,1	100,48	0,59
110	4164,1	101,07	0,51
120	5148,8	101,58	0,43
130	6291,6	102,01	0,35
140	7604,0	102,36	

Alkohol

T	F	X	Unterschiede
	mm		
1°	12,70	236,5	7,9
10	24,23	244,4	7,6
20	44,46	252,0	6,0
30	78,52	258,0	4,0
40	133,69	262,0	2,0
50	219,90	264,0	1,0
60	350,21	265,0	0,2
70	541,15	265,2	0,0
80	812,91	265,2	0,8
90	1189,30	266,0	1,3
100	1697,55	267,3	2,3
110	2367,64	269,6	2,9
120	3231,73	272,5	3,5
130	4323,00	276,0	4,5
140	5674,59	280,5	4,8
150	7318,40	285,3	

Für Aether erhält man eine regelmäfsig verlaufende Curve : A = 94,00, B = + 0,45000, C = − 0,00055556; für Benzol : A = 109,0, B = 0,24429, C = − 0,0001315; für Chloroform (1) ist die Curve eine Gerade X = A + B T, A = 67,00, B = + 0,1375; für Chlorkohlenstoff : A = 52,00, B = 0,14625, C = − 0,000172; für Aceton (nicht ganz rein) : A = 140,5, B = + 0,36644, C = − 0,000516. Terpentinöl erfährt durch Sieden bei einem Druck, der $1^1/_2$ Atmosphären übertrifft, eine Aenderung; es wird weit weniger flüchtig; es ist daher nicht möglich, eine Formel zu finden, welche die totale Wärme des Terpentinöldampfes bei verschiedenem Druck darstelle.

Bei T = 92°,2 oder F = 108,59 mm ist X = 109,402
„ T = 159,0 „ F = 758,29 „ X = 139,549

(1) Dämpfe von Chloroform und ebenso von Chlorkohlenstoff, von einigen Atmosphären Spannkraft, greifen Messing ernstlich an.

Durch eine besondere Untersuchung hat sich Regnault überzeugt, daſs die totale Verdampfungswärme einer Flüssigkeit dieselbe ist, ob die Flüssigkeit nun in einem Gasstrom sich verflüchtigt, oder ob sie nun in einer Atmosphäre verdampft, die aus ihrem eigenen Dampf gebildet ist und einen Druck ausübt, der gleich der Spannkraft kommt, welche der Dampf im Gasstrom wirklich annimmt.

Mit einem kleinen Apparat hat Regnault die totale Verdampfungswärme einiger anderen Flüssigkeiten bestimmt und für Dampf, der bei gewöhnlichem Druck der Atmosphäre gesättigt ist, folgende Werthe erhalten :

Amylalkohol	211,78	Brom	50,95
Terpentinöl	189,15	Zinnchlorid	46,84
Citronenöl	160,49	Arsenchlorür	69,74
Petrolen	194,87	Phosphorchlorür	67,24
Chloräthyl	97,70	Essigäther	154,49
Jodäthyl	58,95		

Spec. Wärme elastisch-flüssiger Körper.

Ueber Regnault's Bestimmungen der spec. Wärme elastisch-flüssiger Körper ist zwar schon früher Bericht (1) erstattet; die jetzt vorliegende ganze Arbeit (2) nöthigt aber, noch einmal darauf zurückzukommen; auch die Zahlenwerthe sollen noch einmal hier gegeben werden, da sie bei Regnault's schlieſslicher Redaction etwas abweichend von jenen ausgefallen sind, die in Seiner vorläufigen Mittheilung enthalten waren. Sein Verfahren ist ganz ähnlich dem bekannten von Delaroche und Bérard, nur sind einige Ursachen von Fehlern oder Unsicherheiten, welche Regnault einleitend in einer Besprechung der Untersuchungen Seiner Vorgänger nachweist, vermieden worden. Mit einer constanten Geschwindigkeit, welche man aber nach Belieben regeln kann, wird ein Gasstrom erst durch ein langes Schlangenrohr geleitet, welches in einem Oelbade liegt, das auf constanter Temperatur erhalten wird.

(1) Jahresber. f. 1853, 79. — (2) Relation etc. (vgl. S. 18), S-205.

Spec. Wärme elastisch-flüssiger Körper.

Hier nimmt das Gas eine genau zu messende Temperatur an und geht dann in ein besonders construirtes Calorimeter, in welchem es, durch die Wände seiner Leitung hindurch, seinen ganzen Temperaturüberschufs abgiebt und in jedem Augenblick beim Austritt aus dem Calorimeter genau auf dessen Temperatur herabgesunken ist. Die Vorrichtungen sind so getroffen, dafs man genau das Gewicht des Gases kennt, welches durch den Apparat gegangen ist; man kennt die Temperaturerniedrigung, welche es während seines Durchgangs durch das Calorimeter erfahren hat; man kennt endlich den Werth der vom Calorimeter erlittenen Erwärmung. Nach diesen Angaben, verbunden mit einer Reihe gleichzeitiger Beobachtungen, welche gestatten die äufseren Störungen in Rechnung zu ziehen, kann man die Wärmecapicität des Gases berechnen. Es ist nicht versäumt worden die Abweichungen vom Mariotte'schen Gesetz, welche einige elastisch-flüssige Körper zeigen, zu berücksichtigen und die Aenderungen in der Capacität der Gefäfse durch wechselnden Druck, dem sie von Innen ausgesetzt sind. Durch besondere Versuche ist nachgewiesen, dafs das Gas im Schlangenrohr des Oelbades wirklich die Temperatur annimmt, welche ein in das Oel tauchendes Thermometer anzeigt und dafs es das Calorimeter genau mit der Temperatur verläfst, die in diesem Augenblick das Calorimeter selbst hat und welche durch dessen Thermometer angezeigt wird. Schwieriger oder gar nicht läfst sich durch directe Versuche beweisen, dafs das Gas in das Calorimeter genau mit der Temperatur des Oelbades eintrete, doch kann indirect erschlossen werden, dafs diese Annahme für die Versuche, welche zur Bestimmung der spec. Wärme dienten, zulässig sei. Es ist bei der Construction des Apparats die möglichste Sorgfalt aufgewendet, das Verbindungsstück zwischen Oelbad und Calorimeter so kurz als thunlich zu machen und jede Abkühlung auf diesem kurzen Wege nach Kräften zu verringern. Offenbar bleibt aber immer noch ein kleiner

Wärmeverlust bei diesem Uebergang bestehen; unter sonst gleichen Umständen muſs er desto beträchtlicher sein, je langsamer der Gasstrom geht. Regnault hat nun in besonderen Versuchen, unter sonst möglichst gleichen Umständen, das Gas mit sehr verschiedenen Geschwindigkeiten strömen lassen. Bei kleineren Geschwindigkeiten sind die Unterschiede in den gefundenen Werthen für die spec. Wärme der Gase sehr bedeutend; die kleinsten Werthe erhält man bei der langsamsten Bewegung. Von einer gewissen Geschwindigkeit an sind aber die gefundenen Werthe für die spec. Wärme nicht mehr merklich verschieden, wenn man auch die Geschwindigkeit verdoppelt und verdreifacht. Man darf daraus schlieſsen, daſs bei jenen Versuchen, bei welchen die Stromgeschwindigkeit innerhalb der experimentell erkannten Grenzen bleibt, der Wärmeverlust des Gases im Verbindungsstück vollkommen vernachlässigbar ist. Regnault hat ein sehr sorgfältiges Studium aller der Umstände gemacht, die einen Einfluſs auf die Genauigkeit Seiner Resultate ausüben können; Er hat die Bedingungen Seiner Versuche so sehr variirt, als Er nur konnte ohne notorische Unrichtigkeiten hervorzurufen, um allen störenden Einflüssen genau Rechnung tragen zu können. Es würde zu lang sein in diese Details zu folgen, nur eines sei noch erwähnt. Um das Gas durch den Apparat zu treiben muſs an der einen Seite desselben ein Ueberschuſs von Druck bestehen und dieser muſs desto bedeutender sein, je gröſsere Geschwindigkeit der Gasstrom annehmen soll. Der Druck des Gases vermindert sich vom Eintritt desselben in den Apparat bis zu seinem Austritte beständig, das Gas dehnt sich also aus und nun sieht Regnault durch besondere Versuche nach, ob damit eine Absorption von Wärme verknüpft ist, welche Einfluſs auf den Werth der zu findenden spec. Wärme äuſsert (ihn zu klein ausfallen läſst). Im Calorimeter selbst sind die Bewegungshindernisse viel geringer als im Schlangenrohr des Oelbades, der gröſste

Spec. Wärme elastisch-flüssiger Körper.

Spec. Wärme elastisch-flüssiger Körper. dere mit Kohlensäure gefüllt, wie früher bewiesen zwischen 0° und 320° merklich übereinstimmenden Gang zeigen, so ist man nach Regnault genöthigt anzunehmen, dafs das Kohlensäuregas bei höherer Temperatur Molecularänderungen erfährt, welche eine grofse Menge Wärme verschwinden machen, obgleich diese Molecularänderungen nur durch geringe Aenderungen in den Gesetzen der Elasticität und der Ausdehnung sich verrathen.

Spec. Wärme der Gase bei verschiedenem Druck. Die spec. Wärme wurde in zahlreichen Versuchen (1) für Luft, deren Druck im Verhältnifs von 1 : 12 sich änderte, bestimmt, und weder für Luft noch für Wasserstoff eine Aenderung der Wärmecapacität mit der Dichtigkeit wahrgenommen, so dafs Regnault sich zum Schlusse berechtigt hält, die spec. Wärme der permanenten Gase hänge nur von ihrem Gewicht ab und sei unabhängig von dem Volum. Auch für Kohlensäure, deren Dichte von 1 : 8 geändert wurde, konnte eine Aenderung der Wärmecapacität nicht mit Sicherheit nachgewiesen werden; gleichwohl hält es Regnault für wahrscheinlich, dafs das eben ausgesprochene Gesetz wenigstens für Kohlensäure und jene Gase, die starke Abweichungen vom Mariotte'schen Gesetz zeigen, bei sehr tiefen Temperaturen aufhört wahr zu sein.

Die Versuche Regnault's ergeben direct nur die Wärmecapacität eines gemessenen Gewichts der Substanz (2); um die spec. Wärme der Körper für gleiche Volume vergleichen zu können, bedarf es der Kenntnifs der Dichtigkeit, die häufig nur der Theorie nach bekannt ist. Nachstehend bezeichne A die spec. Wärme der Körper auf gleiches Gewicht, B auf gleiches Volum bezogen und die zur Berechnung benutzte angenommene Dichtigkeit wird immer mit aufgeführt (3).

(1) Relation etc. (vgl. 18), 205 ff.

(2) In einzelnen Fällen eines gemessenen Volums und nicht des Gewichts.

(3) Relation etc. (vgl. 18), 302.

Beziehung zwischen der spec. Wärme elastisch-flüssiger Körper und ihrer Dichte oder ihrem Atomgewicht.

Name der Substanzen	Specifische Wärme für gleiches Gewicht A	Specifische Wärme für gleiches Volum B	Angenommene Dichte
Sauerstoff	0,21751	0,24049	1,1056
Stickstoff *) . . .	0,24380	0,23680	0,9713
Wasserstoff	3,40900	0,23590	0,0692
Chlor	0,12099	0,29645	2,4502
Brom(dampf) . . .	0,05552	0,30400	5,4772

*) Die spec. Wärme des Stickstoffs wurde nicht direct bestimmt, sondern aus jener der Luft und des Sauerstoffs berechnet. Wegen verschiedener Gründe sind die Werthe der spec. Wärme für Chlor vielleicht richtiger A = 0,1241 und B = 0,3041. Auch die für Brom sind nicht ganz sicher. In der Berechnung sind für die Dampfdichten des Chlors und des Broms die theoretischen Werthe genommen, wie sie aus chemischen Betrachtungen und den Aequivalentgewichten folgen; die wirklichen Dichten können möglicherweise sehr verschieden sein; nach dem, was wir über die elastisch-flüssigen Körper wissen, welche sich stark vom Mariotte'schen Gesetz entfernen, sind die wahren Dichten gröfser als die theoretischen; die im Text besprochenen Anomalieën in den spec. Wärmen des Chlors und Broms im Vergleich zu jenen der permanenten Gase fallen dann noch bedeutender aus.

Die drei permanenten Gase haben so ziemlich dieselbe spec. Wärme bei gleichem Volum, d. h. die auf gleiches Gewicht bezogenen spec. Wärmen verhalten sich verkehrt wie die Dichtigkeiten oder die Atomgewichte (Aequivalentgewichte). Uebrigens ist auch für diese Gase jene Gleichheit nicht ganz strenge vorhanden; die spec. Wärme bei gleichem Volum scheint mit der Dichtigkeit zuzunehmen; doch könnte dies auch seinen Grund in den Anomalieen haben, welche diese Gase in Bezug auf das Mariotte'sche Gesetz zeigen. In Anbetracht der spec. Wärme des Chlors und des gasförmigen Broms ist es aber nicht mehr möglich, das Gesetz zuzulassen, dafs die Wärmecapacität aller einfachen Gase für gleiches Volum bei gleichem Druck dieselbe sei. Dieses von mehreren Physikern ausgesprochene Gesetz kann höchstens als ein ideales gelten, welchem vielleicht die sogenannten vollkommenen Gase gehorchen.

Name der Substanzen	Specifische Wärme A	Specifische Wärme B	Angenommene Dichte
Stickoxyd	0,2317	0,2406	1,0384
Kohlenoxyd	0,2450	0,2370	0,9673
Chlorwasserstoffsäure .	0,1852	0,2333	1,2596

Beziehungen zwischen der spec. Wärme elastisch-flüssiger Körper und ihrer Dichte oder ihrem Atomgewicht.

Die auf gleiches Volum bezogenen spec. Wärmen dieser drei Gase, die aus 2 Volumen Gas ohne Condensation zusammengesetzt sind, können als untereinander gleich angesehen werden, namentlich da der Werth für Chlorwasserstoff wahrscheinlich auf 0,2352 nach dem Versuche verbessert werden mufs, und *noch* gröfser ist, da die wirkliche Dichtigkeit dieses Gases wohl höher als die theoretische ist. Da die eben mitgetheilten Werthe auch merklich mit den für die einfachen permanenten Gase gefundenen übereinstimmen, so kann man sagen, dafs die einfachen Gase und jene zusammengesetzten, bei welchen zwei Volume ohne Condensation zusammentreten, die gleiche spec. Wärme für gleiches Volum haben, wenn diese Gase sehr nahezu dem Mariotte'schen Gesetz gehorchen. Ist dies Gesetz streng wahr, so liefert es den Beweis, dafs der Dampf des Kohlenstoffs wirklich die Dichtigkeit besitzt, die ihm die Chemiker zuschreiben. Es ist bemerkenswerth, dafs die Anomalie, welche Chlor als isolirtes Gas zeigt, in seinen Verbindungen nicht mehr auftritt.

Name der Substanzen	Specifische Wärme		Angenommene Dichte
	A	B	
Kohlensäure	0,2169	0,3307	1,5201
Stickoxydul	0,2262	0,3447	1,5241
Wasserdampf	0.4805	0,2989	0,6219
Schweflige Säure . .	0,1544	0,3414	2,2113
Schwefelwasserstoff . .	0,2432	0,2857	1,1747
Schwefelkohlenstoff . .	0,1569	0,4122	2,6258

Für die Kohlensäure ist nachgewiesen worden, dafs ihre spec. Wärme mit der Temperatur sich sehr ändert. Für die anderen Substanzen, die in den Versuchen ihrer Condensationstemperatur näher liegen und sich noch merklicher vom Mariotte'schen Gesetz entfernen, ist diese Variabilität der spec. Wärme mit der Temperatur sehr wahrscheinlich noch bedeutender. Es entsteht, wenn die spec. Wärme dieser analog zusammengesetzten Gase (1 Volum des einen und 2 Volume des anderen Bestandtheils auf 2 Volume condensirt) in Beziehung auf ihre

Beziehungen zwischen der spec. Wärme elastisch-flüssiger Körper und ihrer Dichte oder ihrem Atomgewicht.

chemische Constitution betrachtet werden soll, die Frage, bei welcher Temperatur oder welchen Temperaturen dieselben zu vergleichen sind. Ferner ist die wahre Dichtigkeit dieser Gase unter verschiedenen Umständen gänzlich unbekannt und wahrscheinlich von der theoretischen merklich verschieden. Ebenso ist das Gesetz ihrer Zusammendrückung und Ausdehnung zu wenig bekannt. Die gefundenen Werthe sind deshalb mit Unsicherheiten behaftet. Es ist wahrscheinlich (vgl. S. 81), dafs die spec. Wärme der elastisch-flüssigen Körper mit der Temperatur nur gegen eine Grenze hinwächst, für welche das Gas sich wie die permanenten : Wasserstoff, Sauerstoff, Stickstoff verhält. Für diesen Grenzzustand bestehen vielleicht einfache Beziehungen zwischen spec. Wärme und Volum, allein es ist wenig Hoffnung, sie zu erkennen. Die spec. Wärme der Gase dieser Gruppe, wie sie gefunden werden konnten, ist für gleiches Volum gröfser, als jene der einfachen oder aus gleichen Volumen ohne Condensation zusammengesetzten Gase; sie zeigen aber untereinander zu grofse Abweichungen, als dafs man ein ähnliches Gesetz wie für jene aufstellen könnte.

Name der Substanzen	Formel	Zahl der Dampf-Volume	Theoretische Dichte	Specifische Wärme	
				Gewicht *A*	Volum *B*
Sumpfgas	C_2H_4	4	0,5527	0,5929	0,3277
Chloroform	C_2HCl_3	4	4,1244	0,1567	0,6461
Aethylen	C_4H_4	4	0,9672	0,4040	0,4160
Ammoniak	NH_3	4	0,5894	0,5084	0,2996
Benzol	$C_{12}H_6$	4	2,6942	0,3754	1,0114
Terpentinöl	$C_{20}H_{16}$	4	4,6978	0,5061	2,3776
Holzgeist	$C_2H_4O_2$	4	1,1055	0,4580	0,5063
Aether	C_4H_5O	2	2,5573	0,4797	1,2266
Schwefeläthyl	C_4H_5S	2	3,1101	0,4008	1,2466
Chloräthyl	C_4H_5Cl	4	2,2269	0,2738	0,6096
Bromäthyl	C_4H_5Br	4	3,7058	0,1896	0,7026
Elaylchlorür	$C_4H_4Cl_2$	4	3,4174	0,2293	0,7836
Aceton	$C_6H_6O_2$	2	2,0036	0,4125	0,8264
Essigäther	C_4H_5O, $C_4H_3O_3$	4	3,0400	0,4008	1,2184
Chlorsilicium	$SiCl_3$	3(?)	5,8833	0,1322	0,7778
Phosphorchlorür	PCl_3	4	4,7464	0,1347	0,6395
Arsenchlorür	$AsCl_3$	4	6,2667	0,1122	0,7034
Titanchlorid	$TiCl_2$	2	6,6402	0,1290	0,8564
Zinnchlorid	$SnCl_2$	2	8,9654	0,0989	0,8416

Beziehungen zwischen der spec. Wärme elastisch-flüssiger Körper und ihrer Dichte oder ihrem Atomgewicht.

Ferner ist noch bestimmt die spec. Wärme für gleiches Gewicht des Dampfes von:

		A
Aether	. . . .	0,47966
Alkohol	. . .	0,45341
Cyanäthyl	. . .	0,42616

Man sieht aus der Tabelle, dafs das Gesetz, die auf gleiches Volum bezogene spec. Wärme zusammengesetzter Gase von ähnlicher chemischer Formel sei gleich, *nicht* zulässig ist. Zwar für Aether und Schwefeläthyl zeigt sich sehr geringer Unterschied, ähnlich auch bei Zinnchlorid und Titanchlorid; der Unterschied ist schon gröfser bei Phosphorchlorür und Arsenchlorür, noch gröfser bei Chloräthyl und Bromäthyl, endlich Sumpfgas und Chloroform mit ähnlicher Formel zeigen beinahe das Verhältnifs 1 : 2 der spec. Wärme ihrer Dämpfe. Diese Anomalieen können nicht von den Irrthümern in den Versuchen herrühren, obgleich dieselben wegen der theilweise angedeuteten Schwierigkeiten nicht unbeträchtlich sein mögen.

Es ist unnöthig, nachzusehen, ob die für gleiches Volum genommenen Wärmecapacitäten der zusammengesetzten Gase einfache Beziehungen zu denen ihrer Bestandtheile verrathen; Anomalieen derselben Ordnung wie die eben besprochenen müssen auftreten.

Regnault vergleicht noch die für gleiches Gewicht genommenen Wärmecapacitäten der zusammengesetzten Gase mit denen ihrer Elemente, und macht bei dieser Vergleichung die Annahme, die Elemente träten mit ihrer eigenthümlichen spec. Wärme in die Verbindungen ein. Berechnet man nach diesem Grundsatz die spec. Wärme der zusammengesetzten Gase und vergleicht sie mit der beobachteten, so findet man keine Uebereinstimmung, z. B.

	Specifische Wärme	
	berechnet	beobachtet
Wasserdampf	0,5721	0,4805
Aether	0,6573	0,4797
Schwefelkohlenstoff	0,1182	0,1569

Alles zusammengefaſst kommt Regnault zum Schlusse, daſs keines der einfachen Gesetze, die man a priori zwischen der spec. Wärme zusammengesetzter Gase und der ihrer gasförmigen Bestandtheile vermuthen kann, durch die Erfahrung bestätigt werde. Beziehungen zwischen der spec. Wärme elastisch-flüssiger Körper und ihrer Dichte oder ihrem Atomgewicht.

Regnault macht eine letzte Vergleichung, Er stellt die Wärmecapacitäten eines Körpers in verschiedenem Aggregatzustand neben einander. Für Wasser und Brom kannte man sie für den festen, flüssigen und elastisch-flüssigen Zustand.

		Wasser			
fest		*flüssig*		*dampfförmig*	
zw. —78° und 0°	0,4740	bei 10°	1,00	von 128°-220°	0,4805
—20° „ 0°	0,5040	von 10-100°	1,00		
		Brom			
—77,8 bis —25°	0,0833	—7°,3 bis 10°,0	0,1060	von 83°-228°	0,0555
		+ 13° bis 58°,0	0,1129		

Einstweilen gestattet diese Vergleichung nur den Schluſs, daſs die spec. Wärme eines Gewichts Gas immer kleiner ist als die des gleichen Gewichts Flüssigkeit derselben Substanz, sie kann kleiner als die Hälfte dessen sein, was sie für die Flüssigkeit ist.

Wenn d und D die Dichtigkeiten eines Gases bei derselben Temperatur aber den Drucken h und 0,76 M. entsprechend darstellen, so sagt das Mariotte'sche Gesetz bekanntlich $\frac{d}{D} = \frac{h}{0,76}$; Regnault hat schon früher (1) nachgewiesen, daſs kein Gas ganz streng dem Mariotte'schen Gesetz gehorche, und hat zu diesem Zweck die Luft, Stickstoff, Wasserstoff, Kohlensäure bei Drucken bis 30 Atmosphären untersucht. Er stellt das Verhältniſs der Dichtigkeiten eines Gases für gleiche Temperatur aber Drucken h und 0,76 dar durch die empirische Formel Compressibilität der Gase.

$$\frac{d}{\delta} = \frac{h}{0,76}\left(1 + A\,(h-0,76) + B(h-0,76)^2\right)$$

(1) Jahresber. f. 1847-48, 185.

Compressibilität der Gase.

In neueren Versuchen (1), die bis zu Drucken von ungefähr 8 Atmosphären ausgedehnt sind, hat Regnault für eine Anzahl Gase die Constanten A und B bestimmt. Er mafs die Volume, welche dieselbe Gasmasse bei gleichbleibender Temperatur unter den verschiedenen Drucken annahm und deren Verhältnifs ist dann das verkehrte der Dichtigkeiten. Er fand :

	log A	log B
Sauerstoff	$\bar{3}$,2699060	$\bar{5}$,6646643 (n) (2)
Kohlenoxydgas	$\bar{3}$,7805656	$\bar{4}$,8489827 (n)
Stickoxydul	$\bar{3}$,8146743	$\bar{4}$,6670487
Stickoxydgas	$\bar{3}$,4465181	$\bar{4}$,4895015 (n)
Sumpfgas	$\bar{3}$,8599698	$\bar{4}$,9028501 (n)
Sumpfgas anderer Darstellung	$\bar{3}$,6618392	$\bar{4}$,6242151 (n)

Um zu erkennen, welche Gase sich am meisten vom Mariotte'schen Gesetz entfernen und ihre Abweichung von demselben in einer Zahl auszudrücken, hat Regnault Versuche gemacht, bei welchen der Druck nur bis auf 2 Atmosphären stieg; Er benutzte dazu seinen bekannten Apparat zur Gasanalyse. In nachfolgender Tabelle bezeichnen P und P' die Drucke, unter denen das Gas stand, ausgedrückt in MM. Quecksilberhöhe, PV das Product aus dem Druck und dem Volum; wäre das Mariotte'sche Gesetz richtig, so wäre $\frac{PV}{P'V'} = 1$. Die Versuche sind alle bei der Temperatur 7°,7 angestellt. Da man die Drucke nicht strenge gleich in den einzelnen Versuchen machen konnte, so sind sie mitgetheilt.

(1) Relation etc. (vgl. S. 18), 229 ff. — (2) Das (n) bedeutet B ist negativ.

Compressibilität der Gase.

	P	P'	$\frac{P'}{P}$	$\frac{PV}{P'V'}$
	mm			
Atmosphärische Luft .	702,78	1457,61	2,074	1,00215
Stickoxydgas . . .	720,08	1416,33	1,967	1,00285
Kohlenoxydgas . . .	703,18	1457,28	2,072	1,00293
Sumpfgas	706,53	1383,73	1,958	1,00634
Stickoxydulgas . . .	703,10	1448,63	2,060	1,00651
Kohlensäure	774,08	1550,63	2,003	1,00722
Chlorwasserstoffsäure .	708,93	1460,08	2,059	1,00925
Schwefelwasserstoff .	722,53	1409,93	1,951	1,01083
Ammoniakgas . . .	703,53	1435,33	2,040	1,01881
Schweflige Säure . .	697,83	1341,58	1,922	1,02088
Cyangas	703,43	1428,58	2,031	1,02353

Man erkennt : die am leichtesten zu condensirenden Gase entfernen sich am meisten vom Mariotte'schen Gesetz. Ausnahme macht das Sumpfgas, das schon eine ziemliche Abweichung zeigt, obgleich man es noch nicht in flüssige Form zu bringen wufste. Die gewöhnliche Darstellungsart liefert dieses Gas nicht zuverlässig rein, es ist zu befürchten, dafs das Gas der Versuche eine fremde Substanz enthalten habe, welche merklichen Einflufs auf die Zusammendrückbarkeit ausübt. Obige Verhältnisse ändern sich bedeutend mit der Temperatur; die Aenderungen sind besonders rasch, wenn man sich der Condensationstemperatur nähert.

Absorption von Gasen durch feste Körper.

R. Angus Smith (1) hat Beobachtungen über die Absorption von Gasen durch Kohle mitgetheilt. Er fand, dafs Kohle mit atmosphärischer Luft in Berührung den Sauerstoff nicht blos, wie bisher angenommen wurde, leichter aufnimmt als Stickstoff, sondern dafs sie während einer gewissen Zeit nur Sauerstoff und keinen Stickstoff, und ebenso aus einem Gemenge von Sauerstoff und Wasserstoff zuerst nur Sauerstoff absorbirt. Mit Sauerstoff gesättigte Kohle tauscht

(1) Lond. R. Soc. Proc. XII, 424; Phil. Mag. [4] XXVI, 311; Ann. Ch. Pharm., Suppl. II, 262; Chem. News VII, 242; im Ausz. N. Arch. ph. nat. XVIII, 282; Bull. soc. chim. V, 440; Chem. Centr. 1863, 942; J. pr. Chem. LXXXXI, 188.

Absorption von Gasen durch feste Körper.

jedoch in einer Atmosphäre von Stickgas einen Theil des absorbirten Sauerstoffs gegen Stickgas aus. Mit Stickstoff imprägnirte Kohle giebt in anderen Gasen, bevor sie diese aufnimmt, Stickgas ab, so dafs sich das Gasvolum anfänglich vergröfsert. — Der absorbirte Sauerstoff kann aus der Kohle weder durch Erwärmen, noch durch siedendes Wasser ausgetrieben werden, es entwickelt sich unter diesen Umständen Kohlensäure, aus der Kohle durch die Einwirkung des absorbirten Sauerstoffs gebildet; Thierkohle besitzt diese Fähigkeit, sich direct mit Sauerstoff zu verbinden, in höherem Grade als Holzkohle. — Smith hebt noch hervor, dafs die Absorbirbarkeit der Gase, obschon sie mit ihrer Compressibilität in einem gewissen Verhältnifs steht, doch nicht allein davon abhängt und dafs die Wirkung poröser Körper überhaupt mit Auswahl stattfindet. Er knüpft hieran theoretische Betrachtungen über den Zusammenhang zwischen physikalischer Anziehung und chemischer Affinität, die Er in der Weise als unzertrennlich betrachtet, dafs die erstere immer der chemischen Verbindung vorausgehe, dieselbe aber nicht nothwendig zur Folge habe. Die s. g. physikalischen Wirkungen sind hiernach nur unvollständige und von derselben Kraft wie die s. g. chemischen hervorgerufen; sie finden in der chemischen Verbindung, wo diese möglich ist, ihren Abschlufs.

J. Hunter (1) hat das Absorptionsvermögen der Kohle verschiedener Hölzer für Ammoniak, Kohlensäure und Cyan nach dem von Th. v. Saussure befolgten Verfahren bestimmt. Wir können hier nur anführen, dafs das Verhältnifs, in welchem die einzelnen Gase absorbirt werden, bei den verschiedenen Arten von Kohlen nicht dasselbe ist und verweisen bezüglich der erhaltenen numerischen Werthe auf die Abhandlung.

(1) Phil. Mag. [4] XXV, 364; Chem. Centr. 1863, 716.

H. Sainte-Claire Deville (1) beobachtete beim Erkalten eines wasserhellen Glasflusses, welcher aus Kalk und Smaragd in einem Graphittiegel zusammengeschmolzen und in einen rothglühenden Kessel ausgegossen war, im Augenblick des Teigigwerdens eine reichliche Entwickelung von Gasblasen. Dieselben bestanden, da sie mit farbloser oder schwach gelber Flamme brannten, aus Wasserstoff, der, aus dem Feuerraum stammend, die porösen Wände des Tiegels durchdrungen hatte und von dem flüssigen Glase gelöst wurde. — Deville ist der Ansicht, dafs alle geschmolzenen Gläser Gase auflösen können und dieselben bei der Abkühlung entweder wieder entweichen lassen, oder sie (wie der Obsidian) zurückhalten; im letzteren Falle kann mäfsige Erwärmung das Entweichen des Gases veranlassen, wobei das Glas Bimssteinstructur annimmt.

Absorption von Gasen durch Glasflüsse.

H. Deicke (2) hat den Absorptionscoëfficienten des Chlorwasserstoffs für Wasser bei verschiedenen Temperaturen bestimmt und das von Ihm befolgte Verfahren (als Absorptionsgefäfs diente eine mit einer Theilung versehene und genau calibrirte Glasröhre), nach welchem *ein* Versuch genügt, um daraus sowohl diesen Coëfficienten als auch das spec. Gew. und den Procentgehalt der Lösung sowie die Zunahme des Volums bei der Absorption zu berechnen, ausführlich beschrieben. Die wesentlichen Resultate Deicke's sind in folgender Tabelle zusammengestellt. t^0 bezeichnet die Temperatur, H den Druck bei der Beobachtung, V das Volum des Wassers in Theilstrichen der Röhre (1 Theilstrich = 1,009061 CC.), p das Gewicht des absorbirten Salzsäuregases in Grm. (dieser Werth wurde durch volumetrische Bestimmungen controlirt), q das Gewicht der gesättigten Lösung, c den Pro-

Absorption von Gasen durch Flüssigkeiten.

(1) In der S. 26 unter (6) angef. Mittheilung; ferner Bull. soc. chim. VI, 336. — (2) Pogg. Ann. CXIX, 156; im Ausz. Zeitschr. Chem. Pharm. 1864, 160.

Absorption von Gasen durch Flüssigkeiten.

centgehalt der Lösung an salzsaurem Gas, s das spec. Gew. der Lösung und a den der Temperatur t⁰ und 0,760 Druck entsprechenden Absorptionscoëfficienten.

t⁰	H	V	p	q	c	s	a
	met.		grm.	grm.			
0⁰	0,738	7,46283	6,1975	18,727	45,148	1,2257	525,202
4	0,759	9,21302	7,4120	16,7085	44,361	1,2265	494,722
8	0,765	9,52090	7,4950	17,1010	43,828	1,2185	480,288
12	0,762	9,02650	6,9460	16,0500	43,277	1,2147	471,386
14	0,7625	9,11200	6,8830	16,0710	42,829	1,2074	462,375
16	0,7655	10,08570	7,4640	17,6270	42,344	1,2064	451,222
18,25	0,7645	9,39850	6,9340	16,3990	42,288	1,2055	450,660
23	0,76725	9,97360	7,1325	17,1720	41,536	1,2013	435,034

Fernet war bezüglich des Verhaltens der Kohlensäure zu einer Lösung von phosphorsaurem Natron zu dem Resultat gekommen (1), dafs der Absorptionscoëfficient der Kohlensäure für diese Lösung sich zusammensetze aus einem Coëfficienten, der mit dem für reines Wasser von Bunsen beobachteten fast übereinstimme (jedoch etwas niedriger war) und dem Product aus einem constanten Coëfficienten in den Salzgehalt der Lösung. — R. Heidenhain und L. Meyer (2) haben nun bei einer neuen Untersuchung desselben Gegenstandes durchaus abweichende Ergebnisse erhalten. Sie fanden (nach Bunsen's Verfahren, unter Anwendung eines von Meyer vereinfachten Absorptiometers), dafs bei gleichbleibender Temperatur und Concentration die von dem Volum h der Lösung bei dem Druck P aufgenommene Kohlensäuremenge A eine lineare Function des Druckes ist, darstellbar durch einen Ausdruck von der Form

$$A = (x + d . P) . h$$

worin α den Absorptionscoëfficienten, x das bei der Einheit des Drucks gemessene Volum der chemisch gebundenen Kohlensäure bezeichnet. Beide Gröfsen ergaben sich

(1) Jahresber. f. 1856, 268; f. 1858, 35. — (2) Im Ausz. aus den „Studien des physiol. Instituts zu Breslau", Heft 2, Leipzig 1863; Ann. Ch. Pharm., Suppl. II, 157; gekürzt in Chem. Centr. 1863, 905.

nicht als constant, sondern mit der Concentration der Lösung und der Temperatur in der Art variabel, dafs beide mit steigender Temperatur abnehmen und mit steigendem Salzgehalt wachsen. Bei Lösungen, die unter 1 pC. an krystallisirtem Salz (2 NaO, HO, PO_5, 24 aq.) enthalten, entspricht die bei mittlerer Temperatur unabhängig vom Druck aufgenommene Menge x 2 Aequivalenten Kohlensäure auf 1 Aequivalent des Salzes (welches Verhältnifs Fernet für alle Concentrationsgrade gefunden hatte); bei steigender Concentration wächst auch der Werth x, aber nicht proportional dem Salzgehalt der Lösung, so dafs bei einem Gehalt von 9 pC. Salz und bei der Temperatur 12 bis 15° x nur etwa $^1/_3$, bei 17 pC. Salzgehalt und der Temperatur 33° nur etwa $^1/_5$ der jenem Verhältnifs entsprechenden Menge beträgt. Der Absorptionscoëfficient α, der sich niemals kleiner ergab, als der für reines Wasser bekannte, stieg unter den angegebenen Umständen auf das $1^1/_2$ fache bis Doppelte. Heidenhain und Meyer sind der Ansicht, dafs die Gröfse $\alpha - \beta$, um welche der beobachtete Coëfficient α den des Wassers β übertrifft, ebenfalls als chemisch gebunden zu betrachten ist; Sie halten für nothwendig, die ganze chemisch gebundene Menge K ebenfalls als vom Druck abhängig zu betrachten und durch einen Ausdruck von der Form

Absorption von Gasen durch Flüssigkeiten.

$$K = x + (\alpha - \beta).P$$

darzustellen. — Da eine abermalige Prüfung des Verhaltens einer Lösung von kohlensaurem Natron zu Kohlensäure das frühere Resultat (es wird Bicarbonat gebildet und überdies ziemlich dieselbe Menge Gas absorbirt, wie von reinem Wasser) bestätigte, so müssen die Eigenthümlichkeiten in dem Verhalten der Lösungen des phosphorsauren Natrons in Massenwirkungen zwischen dem sauren phosphorsauren Salz, dem doppelt-kohlensauren und der vorhandenen Kohlensäure ihren Grund haben.

Nachstehende Tabelle, in welcher die Werthe α und x aus den mehrfachen Beobachtungen jeder Reihe berechnet

Absorption von Gasen durch Flüssigkeiten.

sind, giebt eine allgemeine Uebersicht der Resultate. C Gehalt eines CC. der Lösung an krystallisirtem Salz in Milligrm.; T Temperaturmittel aus allen Beobachtungen der Reihe; P Druckgrenzen in Metern (die Tension des Wasserdampfs ist abgezogen); x der von Heidenhain und Meyer gefundene Werth auf 0° und 1 Meter Druck bezogen; x′ zum Vergleich derjenige, welchen x nach Fernet's Angaben haben müfste; α Absorptionscoëfficient, auf 0° bezogen; β Absorptionscoëfficient für reines Wasser, für die angegebenen Temperaturen aus Bunsen's Versuchen berechnet.

C	T	P	x	x′	α	β	$\alpha-\beta$
Milligr.							
4,18	14°,7	0,578-0,986	0,192	0,195	1,043	1,034	0,009
10,66	9 ,9	0,554-0,797	0,454	0,508	1,198	1,198	0,005
10,96	14 ,7	0,580-1,016	0,407	0,518	1,081	1,034	0,047
18,95	9 ,6	0,559-0,820	0,475	0,659	1,352	1,208	0,149
20,95	19 ,0	0,529-0,755	0,656	0,989	1,254	1,091	0,163
26,04	8 ,8	0,558-0,942	0,784	1,230	1,477	1,217	0,260
26,11	15 ,0	0,480-0,753	0,717	1,233	1,162	1,024	0,138
38,98	14 ,5	0,591-0,726	0,807	1,602	1,408	1,041	0,367
47,21	15 ,1	0,504-0,796	0,982	2,230	1,460	1,021	0,439
89,48	12 ,1	0,582-0,856	1,477	4,226	1,764	1,122	0,682
98,88	14 ,6	0,519-0,799	1,485	4,434	1,695	1,038	0,657
55,74	33 ,3	0,548-0,733	0,845	2,633	1,230	—	—
122,18	33 ,8	0,585-0,811	1,244	5,771	1,602	—	—
172,64	19 ,5	0,558-0,876	1,841	8,158	1,841	0,892	0,949
172,64	38 ,5	0,621-0,837	1,603	8,158	1,608	—	—

Einfluß des Drucks auf Löslichkeit.

F. C. Sorby hat, anknüpfend an die von Bunsen (1), Thomson (2) und Hopkins (3) bezüglich des Einflusses, welchen Druck auf die Schmelzpunkte verschiedener Substanzen zeigt, erhaltenen Resultate, Versuche über den Einflufs des Drucks auf chemische Verwandt-

(1) Jahresber. f. 1850, 48. — (2) Jahresber. f. 1850, 47. — (3) Jahresber. f. 1854, 47.

Einfluss des Drucks auf Löslichkeit.

schaft, speciell auf die Löslichkeit der Salze, ausgeführt und über deren Ergebnifs in einer vorläufigen Mittheilung berichtet (1). Sorby betrachtet die Lösung eines Salzes als auf einer Verwandtschaft beruhend, deren Stärke im umgekehrten Verhältnifs zur Menge der gelösten Substanz steht und welcher das Krystallisationsbestreben (*crystalline polarity*) des Salzes entgegen wirkt. Die Lösung ist gesättigt, wenn beide Kräfte sich in's Gleichgewicht gesetzt haben und dieser Gleichgewichtszustand wird ebensowohl durch Aenderung des Drucks, wie durch Aenderung der Temperatur wieder aufgehoben. — Bei Salzen, die im gelösten Zustande eine Zunahme des Volums zeigen, ist die Löslichkeit unter höherem Druck eine geringere. In einem Versuch wurde aus einer bei 20° gesättigten Salmiaklösung unter einem Druck von 164 Atmosphären 1,045 pC. des gelösten Salzes ausgeschieden; bei 157 Atmosphären würde demnach 1 pC. des gelösten Salzes den festen Zustand wieder annehmen. Sorby sieht in diesem Druck von 157 Atmosphären das mechanische Aequivalent der Anziehung, mit welcher eine Salmiaklösung, die 1 pC. des Salzes weniger enthält, als die gesättigte, sich zu sättigen strebt. Die mechanische Kraft, welche in diesem Falle gebunden und bei der Lösung frei wird, würde das 171-fache Gewicht des Salzes auf 1 Meter Höhe heben. — Bei Salzen, die im gelösten Zustand ein kleineres Volum ein-

(1) Lond. R. Soc. Proc. XII, 538; Phil. Mag. [4] XXVII, 145; im Ausz. Chem. Centr. 1864, 321. Das angewandte Verfahren war das von Bunsen a. a. O. beschriebene; die Röhren wurden jedoch bei einer Temperatur, die 10° - 20° niedriger war als die gewöhnliche Lufttemperatur, mit den Lösungen gefüllt und nach dem Zuschmelzen Wochen oder Monate lang bei verschiedenen Lufttemperaturen sich selbst überlassen (bei nur einige Stunden dauernder Einwirkung des Drucks wurden keine merklichen Wirkungen beobachtet); ein in die Röhre eingeschlossenes Capillarmanometer zeigte den Druck an. In allen Fällen diente eine zweite, ganz gleichförmig beschickte, aber nur dem gewöhnlichen Atmosphärendruck ausgesetzte Röhre zur Controlirung des Resultates.

Einfluſs des Drucks auf Löslichkeit.

nehmen, als im festen, wird durch erhöhten Druck die Löslichkeit vermehrt. Die von Sorby bezüglich solcher Salze erhaltenen Resultate sind in der folgenden Tabelle zusammengestellt, in welcher a. die Ausdehnung angiebt, welche die Salze beim Auskrystallisiren aus einer nahezu gesättigten Lösung zeigen, das Volum des krystallisirten Salzes = 100 gesetzt; b. den angewandten Druck in Atmosphären; c. die Zunahme der Löslichkeit unter diesem Druck, die ganze Menge das ohne Druck gelösten Salzes = 100 gesetzt; d. die hieraus berechnete Zunahme der Löslichkeit für 100 Atmosphären; e. die mechanische Kraft, welche beim Krystallisiren der Salze aus einer Lösung, die 1 pC. mehr enthält, als die unter gewöhnlichem Druck gesättigte, frei wird (oder bei der Lösung gebunden wurde), ausgedrückt durch dasjenige Multiplum der Einheit des Salzes, welches sie auf 1 Meter Höhe heben würde.

	a.	b.	c.	d.	e.
NaCl	13,57	97	0,407	0,419	157
CuO, SO_3, HO + 4 HO	4,83	60	1,910	3,183	7
2 Cfy, 3 K	2,51	86	0,288	0,335	42
KO, SO_3	31,21	63	1,840	2,914	42
Cfy, 2 K + 3 HO .	8,90	66	1,640	2,485	20
HO (Eis)	8,93	..	..	0,991	106

Sorby nimmt an, daſs die Zunahme der Löslichkeit unter Druck der Aenderung des Volums direct und dem mechanischen Aequivalente der Krystallkraft umgekehrt proportional sei, so daſs, wenn S die Menge des Salzes, die in der unter gewöhnlichem Druck dargestellten gesättigten Lösung enthalten ist, c eine Constante für die Volumänderung des Salzes bei der Auflösung und m eine Function des mechanischen Aequivalentes der Krystallkraft bezeichnet, unter einem Druck von p Atmosphären die Löslichkeit durch die Formel $S + \frac{p \cdot c}{m}$ gegeben ist. Für Salze, die wie Salmiak in Lösung ein gröſseres Volum einnehmen, ist c negativ und die Löslichkeit unter Druck = $S - \frac{p \cdot c}{m}$. Findet eine Aenderung des Volums bei der

Lösung überhaupt nicht statt, so wird nach Sorby erhöhter Druck ohne Einflufs auf die Löslichkeit sein. — Vorläufige Versuche, in welchen unlösliche Substanzen (Calcit, Witherit) mit Salzlösungen in Contact gebracht wurden, führten Sorby weiter zu der Vermuthung, dafs auch in diesen Fällen, insofern die Reaction je nach der Natur der entstehenden Producte gehemmt oder gesteigert wird, eine Correlation zwischen mechanischer und chemischer Kraft bestehe, deren Wichtigkeit für geologische Processe Er besonders hervorhebt.

Diffusion von Lösungen.

Nach E. Lenssen (1) wird die Diffusion von wässeriger Salzsäure durch Zusatz von Chlornatrium beschleunigt, und die des Chlornatriums umgekehrt bei Anwesenheit von Salzsäure verzögert. Lenssen sieht in diesem Verhalten eine Bestätigung des auf anderem Wege von Ihm und Löwenthal gefundenen Satzes, „dafs Salze einbasischer Säuren in wässerigen Lösungen auf die entsprechenden freien Säuren einen Einflufs üben, wodurch diese in ihrem Character gehoben (concentrirt) werden.“ Vgl. den Bericht über unorganische Chemie.

Gefrieren gefärbter Lösungen.

J. Fritzsche (2) hat die Beobachtung gemacht, dafs gefärbte Lösungen (von salz. Nitroharmin und von Indigcarmin) beim Gefrieren farbloses Eis bilden, in dessen Centrum sich eine tief gefärbte Flüssigkeit, oder, bei völligem Erstarren, die färbende Substanz in festem Zustande ansammelt. Das Eis ist, besonders in seinen unteren Schichten, von langgestreckten Luftcanälen durchzogen, welche Fritzsche vermuthen lassen, dafs lufthaltendes Wasser schwerer ist als luftfreies. — Andere gefärbte Flüssigkeiten zeigten ähnliche Erscheinungen.

---

(1) J. pr. Chem. LXXXV, 416 (1862). — (2) N. Petersb. Acad. Bull. VI, 385 u. 495, wo Fritzsche auf analoge Beobachtungen von Kries (Schweigger's Journal für Chemie und Physik XI, 26) hinweist; Arch. Pharm. [2] CXVIII, 48.

Optische Eigenschaften chemischer Verbindungen.

Auf eine Abhandlung von A. Schrauf (1) über den Einflufs der chemischen Zusammensetzung auf die Fortpflanzungsgeschwindigkeit des Lichtes können wir nur hinweisen, indem wir als eines der allgemeinen Ergebnisse Seiner Discussion des vorhandenen Beobachtungsmaterials hervorheben, dafs das Brechungsvermögen nur von der empirischen Zusammensetzung abhängig und demnach für isomere und polymere Körper identisch ist. — Es stehen hiermit die Resultate nicht im Einklang, zu welchen J. H. Gladstone und T. P. Dale (2) im Verfolg Ihrer Untersuchungen (3) der optischen Eigenschaften chemischer Verbindungen gelangt sind, und welche wir hier ebenfalls nur ihrem allgemeinen Inhalt nach wiedergeben können. Sie fanden für eine grofse Zahl flüssiger Verbindungen, dafs Brechung und Dispersion mit steigender Temperatur abnehmen und dafs die Abnahme der Brechungsindices (welche Sie als Empfindlichkeit, *sensitiveness*, bezeichnen) für die brechbaren Strahlen gröfser ist als für die anderen. Der Vergleich dieser von der Temperatur abhängigen Empfindlichkeit mit der Aenderung des Volums unter denselben Umständen ergab, dafs der Werth $(\mu - 1)$ V, d. h. das Product aus dem um die Einheit verringerten Brechungsindex $(\mu - 1)$ in das Volum V, für alle Temperaturen nahezu constant ist. Den Werth $\mu - 1$ bezeichnen Gladstone und Dale als Brechungsvermögen (*refractive energy*), den Werth $(\mu - 1)$ V oder den gleichbedeuteten $\frac{\mu - 1}{\delta}$ als specifisches Brechungsvermögen (4). In aller Genauig-

(1) Vorläufige Anzeige Pogg. Ann. CXVIII, 359; ausführlich Pogg. Ann. CXIX, 461, 553. — (2) Lond. R. Soc. Proc. XII, 448; Phil. Mag. [4] XXVI, 484. — (3) Vgl. Jahresber. f. 1859, 440. — (4) Nach der bis jetzt üblichen Ausdrucksweise bezeichnet $\mu - 1$ (für den mittleren gelben Strahl bestimmt) die ablenkende Wirkung einer Substanz; $\mu_2 - 1$ die brechende Kraft oder das Brechungsvermögen und $\frac{\mu_2 - 1}{\delta}$ das spec. Brechungsvermögen. Auf das Atomgewicht P (statt auf die Einheit) bezogen, geht der letztere Ausdruck in den anderen $\frac{P}{\delta}(\mu_2 - 1)$ über.

keit gilt diese empirische Formel wegen des Einflusses der Dispersion, für welche ein bestimmter Zusammenhang mit der Dichte nicht beobachtet wurde, nicht. — Das spec. Brechungsvermögen einer Mischung zweier Flüssigkeiten ist, wenn eine Contraction nicht stattgefunden hat, das arithmetische Mittel aus denen der beiden Gemengtheile. — In homologen Reihen nimmt die Brechung und in noch höherem Grade die Dispersion mit dem Aufsteigen der Glieder in einem Verhältnifs zu, welches von der Natur des mit dem Radical verbundenen Restes abhängig ist, so zwar, dafs die spec. Brechungsvermögen eine ziemlich constante Zunahme zeigen. — Für isomere Verbindungen ergab sich in vielen Fällen Uebereinstimmung wie der anderen, so auch der optischen Eigenschaften; in manchen zeigte sich Uebereinstimmung in der einen und Abweichung in der anderen Beziehung. Einige Kohlenwasserstoffe von der Formel $C_{20}H_{16}$ haben gleiche Dichte aber ein verschiedenes optisches Verhalten; bei anderen isomeren Kohlenwasserstoffen stimmt keine der beiden Eigenschaften überein. Zusammengesetzte isomere Aether zeigten sich optisch identisch; Anilin und Picolin ($C_{12}H_7N$) durchaus verschieden. Gladstone und Dale führen die Uebereinstimmung der optischen Eigenschaften isomerer Verbindungen, wenigstens in vielen Fällen, auf Analogie in der Zusammensetzung zurück. — Bezüglich des Einflusses substituirender Elemente ergab sich, dafs mit dem Ersatz von Wasserstoff durch einfache oder zusammengesetzte Radicale Dispersion und Refraction wachsen und bei den niedrigsten Substitutionsproducten intermediär sind zwischen denen der höheren und denen der ursprünglichen Verbindung. — Gladstone und Dale fassen schliefslich ihre Resultate in dem annähernd richtigen allgemeinen Ausdruck zusammen: Jede flüssige Verbindung hat ein eigenthümliches, von der Temperatur unabhängiges spec. Brechungsvermögen, welches aus den einzelnen spec. Brechungsvermögen der Componenten zusammengesetzt, aber

Optische Eigenschaften chemischer Verbindungen.

Optische Eigenschaften chemischer Verbindungen.

durch die Verbindungsweise modificirt ist und welches auch in Mischungen erhalten bleibt (1).

J. Regnauld (2) hat vorläufige Mittheilung gemacht über die Beziehung, welche zwischen den Brechungsindices zweier Salzlösungen und dem Brechungsindex ihrer Mischung besteht. Er wählte zur Untersuchung einerseits Alkalisalze mit schwachen Säuren, andererseits Sulfate, Nitrate und Chlorverbindungen schwerer Metalle und umgekehrt. Alle Lösungen wurden genau bis zu derselben Ablenkung verdünnt. Es ergab sich für Mischungen von Alkalisalzen mit schwachen Säuren und Metallsalzen mit starken Säuren (z. B. essigs. Natron und schwefels. Zink) eine Abnahme des ursprünglichen Brechungsindex; im entgegengesetzten Falle (schwefels. Natron und essigs. Zink) trat eine Zunahme ein (numerische Werthe wurden jedoch nicht bestimmt). Da, wie die folgende Zusammenstellung zeigt, das spec. Gewicht der Mischung gleicher Volume der Salzlösungen von dem berechneten arithmetischen Mittel der Dichten abwich und zwar kleiner gefunden wurde in den Fällen A, wo auch der Brechungsindex der Mischung sich erniedrigt hatte, während es zunahm für die Fälle B, in welchen der Brechungsindex gröfser geworden war, so sieht Regnauld den wesentlichen Grund der Aenderung der Indices in der gleichzeitigen Aenderung der Dichte.

	Lösungen von gleichem Brechungsindex.	Spec. Gew. bei 15°	Berechnetes spec. Gew. der Mischung bei 15°	Beobachtetes spec. Gew. der Mischung bei 15°
A	Essigs. Natron	1,12210	1,15692	1,15000
	Schwefels. Zink . . .	1,19174		
	Unterschwefligs. Natron .	—	1,24674	1,23487
	Schwefels. Zink . . .	—		
	Essigs. Kali	1,12217	1,12131	1,11256
	Kupferchlorid	1,12045		
B	Essigs. Zink	1,05134	1,06135	1,06241
	Schwefels. Natron . . .	1,07137		
	Essigs. Kupfer	1,03958	1,04311	1,04392
	Chlorkalium	1,04664		

(1) Ueber frühere Untersuchungen mit zum Theil übereinstimmenden, zum Theil abweichenden Ergebnissen sind noch zu vergleichen : Jahresber. f. 1850, 151; f. 1854, 25; f. 1856, 141; f. 1862, 23 ff. — (2) J. pharm. [3] XLIII, 137; XLIV, 137; Instit. 1863, 54 u. 158.

Nach H. E. Roscoe (1) zeigen die chemischen Strahlen verschiedener Theile der Sonnenscheibe nicht gleiche Intensität: sie sind 3-5mal intensiver im Centrum als am Rande und nehmen in der Peripherie vom Südpol gegen den Nordpol ab (2). Chemische Wirkungen des Lichtes.

Mascart (3) hat ein Verfahren zur photographischen Darstellung des ultravioletten Theils des Sonnenspectrums beschrieben.

F. L. Phipson (4) hat die Beobachtung gemacht, daſs eine Lösung von Molybdänsäure in verdünnter Schwefelsäure im directen Sonnenlicht ohne Gasentwicklung gebläut wird und sich hierauf im Dunkeln wieder entfärbt; Er vermuthet, daſs neben der Reduction der Molybdänsäure zugleich Bildung von Wasserstoffsuperoxyd statthabe. Da die niederen Oxydationsstufen des Molybdäns in saurer Lösung durch Uebermangansäure leicht zu Molybdänsäure oxydirt werden, so sieht Phipson in diesem Verhalten eine Grundlage zur exacten und leichten (vergleichenden) Bestimmung der chemischen Wirksamkeit des Sonnenlichtes. Er setzt zu diesem Zweck 20 CC. einer Lösung von molybdäns. Ammoniak in überschüssiger Schwefelsäure, nachdem dieselbe mit Zink bis zur dunkeln Färbung in Berührung gelassen und dann durch die genau nothwendige Menge Uebermangansäure wieder entfärbt worden, eine Stunde lang dem directen Sonnenlicht aus und titrirt dann mittelst einer sehr verdünnten Chamäleonlösung von bekannter Stärke.

Bunsen und Roscoe hatten in einer früheren Abhandlung (5) eine Methode zur Bestimmung der Intensität der chemischen Wirkung des Sonnenlichtes und des Actinometrie.

(1) Lond. R. Soc. Proc. XII, 648; Pogg. Ann. CXX, 331; N. Arch. ph. nat. XIX, 347. — (2) Vgl. auch Jahresber. f. 1850, 128. — (3) Compt. rend. LVII, 789; Instit. 1863, 363; Chem. News IX, 40. — (4) Compt. rend. LVII, 601; Chem. News VIII, 185; Instit. 1863, 328; Rép. chim. appliqué V, 372; Chem. Centr. 1864, 351. — (5) Jahresber. f. 1859, 82.

Actinometrie. diffusen Tageslichtes beschrieben, welche jedoch einen unbewölkten Himmel voraussetzte. Eine neue Methode von einer viel allgemeineren Anwendbarkeit, für die verschiedensten geographischen Lagen und unter allen klimatischen und atmosphärischen Verhältnissen brauchbar, haben dieselben Forscher jetzt auf photographische Färbungen gegründet. In Ihrer hierauf bezüglichen, bis jetzt nur im Auszuge vorliegenden Abhandlung (1) (der fünften in der Reihe Ihrer photochemischen Publicationen) heben Sie zunächst hervor, dafs zuverlässige und vergleichbare Resultate von photographischen Färbungen nur dann erwartet werden können, wenn bestimmte Beziehungen zwischen dem Grade der erhaltenen Färbung und der Intensität und Dauer der Lichtwirkung statthaben und wenn sich photographische Oberflächen von constanter und unveränderlicher Empfindlichkeit herstellen lassen. — Sie fanden bezüglich des ersten Punktes, dafs die photographischen Wirkungen den Lichtintensitäten nicht direct proportional sind und ein blofser Vergleich verschiedener Färbungen demnach nicht zu Messungen führen kann; dafs aber gleiche Färbungen immer gleichen Producten aus der Intensität in die Dauer der Lichtwirkung entsprechen. Zur Prüfung dieses Satzes benutzten Sie einen Apparat, in welchem ein durch ein Pendel bewegtes geschwärztes Glimmerblatt sich einseitig über einem unverrückbar befestigten, mit einer Millimeterscala versehenen Streifen photographischen (Chlorsilber-) Papiers verschiebt, so dafs die verschiedenen Verticalzonen des letztern der Einwirkung des Lichtes durch sehr verschiedene Zeiträume ausgesetzt bleiben, welche, aus der Lage der Zonen und der Dauer und Amplitude der Pendelschwingungen für jeden Millimeter Länge des Papierstreifens berechnet, in einer Tabelle zusammengestellt sind. Es entsteht so eine

(1) Lond. R. Soc. Proc. XII, 306.

Actinometrie.

Scala von verschiedenen Graden der Schwärzung, mit denen sich andere, durch gesonderte Bestrahlung geschwärzte Flächen in einem dunkeln Zimmer bei dem chemisch unwirksamen Licht einer hellen Natronflamme vergleichen lassen. Der Vergleich derselben mit solchen photographischen Schwärzungen, welche durch Lichteindrücke von relativ bekannter, sehr verschiedener (von der 1fachen bis zur 50fachen steigender) Intensität erhalten waren (es wurde Sonnenlicht durch verschieden grofse Oeffnungen auf empfindliches Papier fallen gelassen), ergab, dafs die Lichtintensität 1 während der Zeit 50 dieselbe Schwärzung erzeugt wie die Lichtintensität 50 während der Zeit 1, oder allgemein, dafs die Lichtintensitäten für gleiche Wirkungen den zugehörigen Zeiten umgekehrt proportional sind. — Durch eine Reihe von Versuchen wurde weiter festgestellt: 1) dafs die photochemische Induction (1) an der Schwärzung keinen Antheil hat; 2) dafs mit Lösungen von constantem Gehalt und unter Beobachtung gewisser Cautelen photographisches Normalpapier von constanter und unveränderlicher Empfindlichkeit erhalten wird, und 3) dafs ein Gemenge von 1000 Th. reinem Zinkoxyd mit 1 Th. reinem Lampenrufs eine constante unveränderliche Farbennüance giebt, die als Normalfärbung benutzt werden kann. — Nachdem die Grundlage der Methode zu vergleichenden Messungen auf diese Weise gesichert war, haben Bunsen und Roscoe als Mafseinheit diejenige Lichtintensität angenommen, welche in einer Secunde die Normalfärbung auf dem Normalpapier hervorruft. Bestimmt man die Zone des im Pendelapparat bestrahlten Normalpapieres, welche mit der Normalfärbung übereinstimmt und liest in der Tabelle die entsprechende Secundenzahl t ab, so ist die Intensität der chemischen Strahlen, welche diese Färbung des Normalpapiers be-

(1) Jahresber. f. 1857, 48.

wirkte, $= \frac{1}{t}$, womit auch die der übrigen verticalen Zonen gegeben ist.

Diactinismus. Chemische Spectra der Metalle.

W. Allen Miller hatte bei früheren Versuchen (1) von den electrischen Spectren sehr verschiedener Metalle nahezu identische photographische Wirkungen beobachtet. Da sich jedoch bei einer genaueren Prüfung des angewandten Verfahrens (als zerlegendes Mittel hatte ein Schwefelkohlenstoffprisma gedient) zeigte, dafs der gröfsere, brechbarste Theil des chemischen Spectrums von Schwefelkohlenstoff absorbirt wird, so hat Miller vor einer nochmaligen Bearbeitung desselben Gegenstandes (2) eine Reihe von vollkommen durchsichtigen und farblosen Substanzen auf ihr Vermögen, chemische Strahlen zu absorbiren („photographische Absorption"), untersucht. Die Versuche wurden in der Weise ausgeführt, dafs die zu prüfende Substanz zwischen den Inductionsfunkenstrom (der zwischen zwei Silberdrähten überging) und den Spalt eingeschaltet und das Lichtbündel durch ein Quarzprisma und eine Quarzlinse in den photographischen Apparat geleitet wurde. Für flüssige Substanzen oder Lösungen diente eine dicke Glasplatte, welche durchbohrt und auf beiden Seiten mit Quarzplatten verschlossen war, als Behälter. — Es ergab sich, dafs bei Substanzen, welche ganz gleiche Durchsichtigkeit für die sichtbaren Strahlen zeigen, die Durchdringbarkeit für chemische Strahlen (Diactinismus) eine sehr verschiedene ist und dafs dieses eigenthümliche individuelle Verhalten der festen Substanzen ihnen auch im geschmolzenen, gelösten und dampfförmigen Zustand bewahrt bleibt. — Vollkommenen Diactinismus zeigen Wasser (flüssig und als Eis), Bergkrystall, farbloser Flufsspath und Steinsalz; weniger vollkommenen

(1) Jahresber. f. 1861, 48. — (2) Aus Phil. Trans. 1863, 1 in Chem. Soc. J. [2] II, 59; im Ausz. Phil. Mag. [4] XXV, 304; N. Arch. ph. nat. XVII, 329; Instit. 1863, 261.

schwefels. Baryt, schwefels. Salze der alkalischen Erden und Alkalien, sowie unorganische Salze im Allgemeinen. Ein sehr bedeutendes Absorptionsvermögen haben dagegen die schwefligs., unterschwefligs. und salpeters. Salze; sie reduciren das chemische Spectrum auf $^1/_6$ seiner natürlichen Länge. Ein ähnliches Verhalten zeigten alle von Miller untersuchten Glassorten und Glimmerarten, weſshalb Glasgefäſse bei Versuchen mit flüssigen oder gasförmigen Substanzen auszuschlieſsen sind. Zuckerarten zeigen ziemlich vollkommenen Diactinismus, die Salze organischer Säuren dagegen ein starkes Absorptionsvermögen. Auch bei mehreren flüssigen organischen Verbindungen wurde Absorption beobachtet, am stärksten bei Essigsäure, Terpentinöl, Glycol, Carbolsäure, geschmolzenem Paraffin und Schwefelkohlenstoff. Chlorphosphor PCl_3 und Phosphoroxychlorid absorbiren, auch bei vollkommener Farblosigkeit, die chemischen Strahlen ganz vollständig. Von farblosen Gasen (sie wurden in einer zwei Fuſs langen, an beiden Enden mit Quarzplatten geschlossenen Messingröhre untersucht) zeigten Sauerstoff, Stickstoff, Wasserstoff, Kohlensäure und Kohlenoxyd vollkommenen Diactinismus; für ölbildendes Gas, Stickoxydul, Cyan und Chlorwasserstoff ergab sich eine merkliche Absorption, eine viel gröſsere noch für schweflige Säure, Schwefelwasserstoff und Schwefelkohlenstoffdampf, sowie Steinkohlengas und mit Benzoldampf gesättigte atmosphärische Luft. — Miller hat nun die mittelst des Quarzprima's und der Quarzlinse erzeugten Metallspectren photographisch aufgenommen und Allgemeineres darüber im zweiten Theil seiner Abhandlung mitgetheilt. In ihrem weniger brechbaren Theil (dieser wird auch von Schwefelkohlenstoff nicht absorbirt) zeigen dieselben allerdings groſse Uebereinstimmung, in dem brechbareren dagegen treten wesentliche und characteristische Unterschiede auf. — Bezüglich weiterer Angaben Miller's, welche die Modification der Spectren, je nach der Natur des Gases, worin der Funkenstrom stattfindet,

Chemische Spectra der Metalle.

Chemische Spectra der Metalle.

zum Gegenstand haben, müssen wir auf die Abhandlung verweisen.

In fast derselben Richtung und mit Anwendung ähnlicher Hülfsmittel hat auch Stokes (1), im Anschlufs an Seine früheren Forschungen (2), die electrischen Spectren untersucht. Er projicirte dieselben jedoch auf Uranglas oder auf einen mit fluorescirendem phosphors. Uranoxyd (3) überzogenen Schirm, worauf sowohl das gewöhnliche Spectrum, als das unsichtbare, letzteres durch Fluorescenz, deutlich sichtbar wird. — Stokes' Ergebnisse beziehen sich 1) auf die electrischen Spectren von 17 Metallen, unter welchen sich das des Aluminiums durch seinen Reichthum an Linien im brechbarsten Theil auszeichnet; 2) auf die Absorption dieses brechbarsten Theils (der chemischen Strahlen) durch verschiedene Substanzen. Vollkommen durchsichtig für dieselben fand Er Wasser, Alkohol, Schwefelsäure, Salzsäure und Ammoniak, die demnach als indifferente Lösungsmittel anwendbar sind : Glucoside und organische Basen ergeben dagegen eine sehr erhebliche und für die einzelnen Substanzen meistens characteristische Absorption, die ein Hülfsmittel abgeben kann, dieselben im völlig reinen Zustand zu unterscheiden (geringe Verunreinigungen beeinträchtigen die Schärfe der Resultate sehr). Bei Glucosiden wird die Absorption durch

(1) Chem. News VII, 147, 162, 185, 198, 208; im Ausz. Phil. Mag. [4] XXV, 310; Instit. 1863, 254. — (2) Jahresber. f. 1852, 140. — (3) Das hierzu brauchbare (Doppel-?) Salz wird erhalten, indem der ausgewaschene, durch Fällung dargestellte Niederschlag der gewöhnlichen (nicht fluorescirenden) Verbindung noch feucht mit verdünnter Schwefelsäure oder Phosphorsäure versetzt und dann Krystalle von bors. oder phosphors. Alkalisalzen, am besten von phosphors. Natron, eingelegt werden. Die Mischung mufs fortwährend schwach sauer reagiren. Wenn die Umwandlung stattgefunden hat (wozu einige Tage erforderlich sind), so wird der Niederschlag mit einer gesättigten Boraxlösung aufs Filtrum gespült. Als Schirm dienen entweder geprefste Kuchen dieses Salzes, oder eine auf einem porösen Ziegel, der vorher mit Boraxlösung befeuchtet wurde, aufgetragene Schicht.

Zusatz von Alkalien verstärkt, durch Säuren geschwächt; bei organischen Basen scheint ein umgekehrtes Verhältnifs stattzufinden. Mit Sonnenlicht, dessen unsichtbares Spectrum viel weniger ausgedehnt ist als das electrische, sind die Unterschiede kaum wahrzunehmen. Stokes beobachtete noch, dafs Orthoklas, besonders der reine Adular, unter dem Einflufs des electrischen Lichtes fluorescirt, welche Eigenschaft Er als dem Kali-Thonerde-Silicat angehörend betrachtet; röthlichbrauner Flufsspath von Alston Moor zeigte sogar doppelte Fluorescenz, wovon Stokes die eine Verunreinigungen zuschreibt. — Derselbe erörtert noch die Vortheile, welche die Anwendung breiter metallischer Electroden bei Absorptionsversuchen bietet (zu seinen Versuchen benutzte Er solche von Zinn); wir müssen bezüglich dieses Theils der Untersuchung auf die Abhandlung verweisen.

Chemische Spectra der Metalle.

Auch Mascart (1) hat die chemischen Spectren einiger Metalle untersucht. Die Salze wurden in eine Leuchtgas-Sauerstoffflamme eingeführt und das durch ein Quarzprisma erzeugte Spectrum nach dem Durchgang durch eine Linse von Quarz auf einer empfindlichen Schichte aufgefangen. Es ergaben sich für Alkalien, alkalische Erden, Magnesia und Thalliumverbindungen, sowie für Borsäure wohlcharacterisirte Spectren, zum Theil im Blau und Violett des sichtbaren liegend, zum Theil sich weit über dasselbe fortsetzend und ebenso wie dieses von Streifen, welche für die einzelnen Metalle characteristisch sind, durchzogen. Die Säure der Salze scheint nur auf die Intensität, nicht auf die Stellung der Streifen von Einflufs zu sein.

G. Kirchhoff (2) hat eine zweite Abhandlung über das Sonnenspectrum veröffentlicht. Die erste (3) gab die

(1) Instit. 1863, 168; Phil. Mag. [4] XXVII, 160. — (2) Untersuchungen über das Sonnenspectrum und die Spectren der chemischen Elemente, Berlin 1863, mit 2 Tafeln; auch vollständig nebst den Tafeln im Ann. ch. phys. [4] I, 396. — (3) Jahresber. f. 1861, 41.

Spectralanalyse und verwandte Untersuchungen.

dunkelen Linien von C bis F; in der vorliegenden zweiten ist die nach Beobachtungen von Hofmann ausgeführte genaue Darstellung der von A bis C und von F bis G liegenden dunkelen Linien des Sonnenspectrums selbst, sowie der Linien, welche viele bisher noch nicht untersuchte Elemente in ihren Spectren zeigen, enthalten. Beigefügt ist ein Verzeichnifs der dunkeln Linien, welche Kirchhoff (weil sie sich um 4-5 Uhr Nachmittags im Monat September viel auffallender zeigten als um die Mittagszeit) als atmosphärische betrachtet und von welchen einige mit den glänzenden Linien zusammenfallen, die im Spectrum des electrischen Funkens durch atmosphärische Luft hervorgerufen werden (1).

A. Wüllner (2) ist durch frühere (3), eine mechanische Erklärung der Absorption des Lichtes einschliefsende

(1) Janssen (Compt. rend. LVI, 538; Instit. 1863, 102 u. 389) hat mitgetheilt, dafs es Ihm gelungen ist, diejenigen Streifen des Sonnenspectrums, welche von der Erdatmosphäre herrühren und welche Er als tellurische bezeichnet, sicher zu unterscheiden. Er hat dieselben auch im Spectrum von Fixsternen (Sirius) bei niedrigem Stand erkannt. — Secchi (Compt. rend. LVII, 71; Instit. 1863, 284) hat die Spectra einiger Gestirne untersucht und die atmosphärischen Linien in denen einiger Planeten (Jupiter, Saturn, Venus, Mars) viel intensiver gefunden als im Spectrum der Sonne oder des diffusen Tageslichtes und des Mondes. Da Er den Gehalt der Erdatmosphäre an Wasserdampf als die wesentlichste Ursache dieser Linien betrachtet, so schliefst Er auf die Anwesenheit desselben in der Atmosphäre jener Himmelskörper. — Janssen (Compt. rend. LVII, 215; Instit. 1863, 252) ist dagegen der Ansicht, dafs Wasserdampf oder Nebel nicht die Ursache der Erscheinung ist. — Beobachtungen der Spectren von Gestirnen haben ferner mitgetheilt W. Higgins und W. A. Miller (Lond. R. Soc. Proc. XII, 444; Phil. Mag. [4] XXVI, 319), L. M. Rutherfurd (Sill. Am. J. [2] XXXV, 71) und Donati (Ann. ch. phys. [3] LXVII, 247; Chem. News VII, 137). — (2) Pogg. Ann. CXX, 158; Phil. Mag. [4] XXVII, 44. — (3) Ann. chim. phys. [3] LXII, 191, von Thomson mitgetheilt und folgenden Inhalts : Da die Aussendung des Lichtes auf einer periodischen Bewegung der körperlichen Molecüle der leuchtenden Substanz beruht, welche sich dem umgebenden Aether mittheilt, und da Licht von bestimmter Brechbarkeit eine bestimmte Bewegung beider voraus-

Betrachtungen von Stokes veranlafst worden, die Annahme, dafs jedes Gas oder jeder dampfförmige Körper, der in niederen Temperaturen für bestimmtes Licht ein besonderes Absorptionsvermögen zeigt, bei genügend hohen Temperaturen dasselbe Licht vorzugsweise aussenden mufs, weiter zu begründen und hat dieselbe für Jod durch die Beobachtung bestätigt gefunden. Zum Glühen erhitzter Joddampf (Wasserstoff wurde über erhitztes Jod geleitet und vor dem Spalt des Spectroscopes verbrannt; das Gas mufs so stark mit Jod gesättigt sein, dafs ein Strom von Joddampf aus der Flamme entweicht; diese leuchtet dann mit röthlich-gelbem Licht und ist von einem grünlichen Saum umgeben; bei geringerem Jodgehalt ist sie lichtschwach und grünlich) giebt ein Spectrum, dessen helle Linien genau an den Stellen liegen, an welchen im Absorptionsspectrum (von Tageslicht, durch eine Röhre mit Joddampf geleitet) die dunkeln Streifen auftreten (1). — Für Bromdampf gelang, wegen der

Spectralanalyse und verwandte Untersuchungen.

setzt, so müssen die körperlichen Molecüle bei niedrigen Temperaturen diejenigen Bewegungen des Aethers, welche sie im glühenden Zustand selbst erregen, aufnehmen und sie dadurch bis zum Verschwinden der Lichtentwickelung verringern. — Darüber, dafs jedes glühende Gas ausschliefslich Strahlen von der Brechbarkeit derjenigen, die es selbst aussendet, schwächt, vergleiche Kirchhoff, Jahresber. f. 1861, 44. Dafs der Dampf von siedendem Natriumamalgam im Spectrum eines glühenden Platindrahtes einen Absorptionsstreifen an der Stelle erzeugt, wo glühende Natriumverbindungen die Lichtlinie geben, haben Kirchhoff und Bunsen beobachtet. Jahresber. f. 1860, 606. — (1) Wüllner führt noch an, dafs Plücker dasselbe Resultat erhielt und dafs das in der angegebenen Weise erzeugte Jodspectrum (wovon das Absorptionsspectrum das negative Bild ist) wesentlich abweicht von jenem, welches Plücker schon früher durch Anwendung des Inductionsfunkenstroms erhalten hatte. Jod liefert demnach bei verschieden hohen Temperaturen zwei wesentlich verschiedene Spectra, welche Plücker als erstes und zweites unterscheidet. — Plücker und Hittorf haben nach einer vorliegenden fragmentarischen Notiz (aus der Kölnischen Zeitung durch les Mondes, par M. l'abbé Moigno in J. pharm. [3] XLIII, 444; N. Arch. ph. nat. XVII, 245; Chem. News IX, 194) auch für andere Substanzen, insbeson-

Lichtschwäche der Flamme, die Nachweisung dieser Coïncidenz nicht.

Spectralanalyse.

J. P. Cooke (1) hat mit einem 9 Schwefelkohlenstoffprismen enthaltenden Apparat eine weitergehende Auflösung des Spectrums erreicht, als bis jetzt geschehen war. Die dunkelen Linien des Sonnenspectrums fand Er unzählbar; die Linie D zerfiel in 9 einzelne und einen nebeligen Streifen. Aber auch mit diesem mächtigen Instrumente haben sich die bisher beobachteten Coïncidenzen glänzender Linien der Metallspectren mit dunkelen Linien des Sonnenspectrums als genaue bestätigt.

Bunsen und Kirchhoff (2) haben besprochen, welchen Grad von Genauigkeit die Ablesungen an der Millimeterscala in den jetzt üblichen Spectralapparaten haben können und wie die Angaben eines Instrumentes mit denen eines anderen vergleichbar zu machen sind. Sie haben zugleich die graphische Darstellung der ursprünglichen Beobachtungen gegeben, welchen die in Ihren früheren chromolithographischen Spectren enthaltenen Leitlinien entnommen sind und einzelne Versehen (in der Lithographie des Cäsiumspectrums) berichtigt.

dere für Schwefel und Stickstoff, mehrere leuchtende Spectra beobachtet, welche Sie aus einer in sehr hohen Temperaturen stattfindenden Aenderung der molecularen Beschaffenheit der Stoffe erklären. Beim Schwefel ist der Uebergang des ersten (einer niedrigeren Temperatur entsprechenden) Spectrums in das zweite ein plötzlicher und ebenso erscheint auch bei sinkender Temperatur das erste Spectrum plötzlich wieder. Stickstoff giebt sogar zwei verschiedene erste Spectra (die ersten Spectra sind durch abwechselnde helle und dunkle Linien characterisirt, die zweiten durch glänzende Linien auf hellem Grunde) und *ein* zweites. — Plücker und Hittorf fanden weiter, daſs alle (von Ihnen untersuchten) gasförmigen Verbindungen unter dem Einfluſs des Inductionsfunkenstroms zerfallen und immer die Spectra der Elemente geben; mit dem Sinken der Temperatur reconstituiren sich die Verbindungen wieder. Vgl. auch Jahresber. f. 1858, 22 ff. — (1) Chem. News VIII, 8; Sill. Am. J. [2] XXXVI, 266; Chem. Centr. 1864, 272. — (2) Pogg. Ann. CXIX, 6 ff.

Spectralanalyse.

M. E. Diacon (1) fand, wie früher A. Mitscherlich (2), dafs metallische Chlorverbindungen, wenn sie auf eine Weise erhitzt werden, die ihre Zersetzung ausschliefst, Spectren geben, welche von denen der Metalle selbst oder der Oxyde verschieden sind und dafs demnach das electronegative Element auf die Beschaffenheit des Spectrums von Einflufs ist.

Nach Leclanché (3) zeigt das Spectrum, welches reiner Wasserstoff beim Durchgang electrischer Funken sowohl unter gewöhnlichem Druck, als in den Geifsler'schen Röhren giebt, drei glänzende Linien, von welchen die eine mit der Linie C des Sonnenspectrums, eine mit der Linie F und eine mit der secundären Linie, welche zwischen F und G, letzterer zunächst liegt, coïncidirt. Die rothe Linie ist die dauerndste und besonders characteristisch (4).

P. Christofle und F. Beilstein (5) fanden im Spectrum der grünen Flamme des phosphorhaltenden Wasserstoffgases zwei intensive grüne Linien, von welchen eine mit einer Linie im Baryumspectrum zusammenfällt. Gewöhnlicher und amorpher Phosphor, unterphosphorige oder phosphorige Säure bewirken im Marsh'schen Apparat die Erscheinung in ganz gleicher Weise. Die Reaction ist so intensiv, dafs das bei der Auflösung von feinem Eisendraht in verdünnter Schwefelsäure entwickelte Was-

(1) Compt. rend. LVI, 658; Instit. 1863, 117. — (2) Jahresber. f. 1862, 31 ff. — (3) Bull. soc. chim. V, 338; N. Arch. ph. nat. XVIII, 284; Leclanché hebt noch hervor, dafs unter den Gasen der Wasserstoff sich durch die Einfachheit seines Spectrums auszeichnet; Er glaubt ferner, dafs derselbe als Bestandtheil der Sonnenatmosphäre und derjenigen Fixsterne überhaupt, welche die Linie F zeigen, anzunehmen sei. — (4) Bezüglich dieser drei Linien vgl. auch Jahresber. f. 1862, 26. — (5) Compt. rend. LVI, 399; Zeitschr. Chem. Pharm. 1863, 187; im Ausz. J. pr. Chem. LXXXVIII, 442; N. Arch. ph. nat. XVI, 324; Bull. soc. chim. V, 196; Sill. Am. J. [2] XXXVI, 267; Zeitschr. anal. Chem. II, 465.

Spectralanalyse. serstoffgas sie deutlich giebt; mit reinem reducirtem Eisen wird sie selbstverständlich nicht erhalten.

L. M. Rutherfurd (1) machte Mittheilung über das Spectrum des Natriums (die Linie D fand Er aus neun Streifen bestehend) und des Kaliums.

W. A. Miller (2) konnte im Spectrum des Thalliums, beim Erhitzen des Metalls und des schwefelsauren Salzes sowohl in der Wasserstoff- als in der Knallgasflamme, nur die einfache grüne Linie wahrnehmen. Der zwischen 2 Thalliumdrähten überspringende Inductionsfunke gab dagegen ein ausgedehntes Spectrum, worin neben dieser noch fünf andere metallische Linien (1 im Orange, 3 im Grün und 1 im Blau) sichtbar waren. — J. P. Gassiot (3) fand bei 80facher Vergröfserung die grüne Thalliumlinie nicht mit der glänzenden Baryumlinie zusammenfallend, sondern durch einen dunkeln Streifen davon getrennt.

Roscoe (4) hat auf das eigenthümliche Spectrum aufmerksam gemacht, welches die bei dem Bessemer'schen Verfahren der Stahlbereitung auftretende Flamme während einer gewissen Periode zeigt und worin die Linien des Kaliums, Natriums, Lithiums und zahlreiche andere helle und dunkle sichtbar sind. Er erwartet von der Anwendung der Spectralanalyse in der Stahlfabrikation wichtige practische Resultate.

Nach W. Fraser (5) enthält das Spectrum der Osmiumflamme (bei der Verbrennung des Metalls) vier violette Linien, ein breites Band im Blau und zwei Linien an der Stelle der gelben Natriumlinie.

(1) Sill. Am. J. [2] XXXV, 407. — (2) Lond. R. Soc. Proc. XII, 407; Phil. Mag. [4] XXVI, 228; Chem. News VII, 146; N. Arch. ph. nat. XVIII, 359; im Ausz. Ann. ch. phys. [3] LXIX, 507; J. pr. Chem. XCI, 190; Chem. Centr. 1864, 246. — (3) Lond. R. Proc. XII, 536; Phil. Mag. [4] XXVII, 143; Chem. Centr. 1864, 404. — (4) Phil. Mag. [4] XXV, 318. — (5) Chem. News VIII, 34; Sill. Am. J. [2] XXXVI, 267; Chem. Centr. 1864, 223.

Spectralanalyse.

Daniel (1) hat die Spectren untersucht, welche der aus Spitzen verschiedener Metalle in Flüssigkeiten, Dämpfen und Gasen übergehende Inductionsfunkenstrom giebt. Wir können aus Seiner Mittheilung nur anführen, daſs Er im Allgemeinen neben dem Spectrum des Metalls auch das der Elemente des flüssigen oder gasförmigen Mittels erhielt, worin der Funke erzeugt wurde, häufig jedoch das eine oder das andere vorwiegend. Auf die Lage der Linien in den Metallspectren hatte das umgebende Mittel keinen Einfluſs; dieselben traten unverändert und mit groſser Intensität in Schwefelkohlenstoff (flüssig und dampfförmig), in schwefliger Säure, Schwefelwasserstoff, Chlorwasserstoff, Chlor, Brom und Sauerstoff und überhaupt in denjenigen Elementen (und ihren leicht zersetzbaren Verbindungen) auf, welche zu den Metallen groſse Verwandtschaft haben. — In kohlenstoffhaltigen Verbindungen wird nach kurzem Durchschlagen des Funkens (die Electroden sind einander in Flüssigkeiten auf 2 bis 3 MM. zu nähern) Kohle abgeschieden, die dann ein continuirliches Spectrum giebt.

Geschichtliche Nachweise bezüglich der Spectralanalyse und ihrer Grundlagen hat Kirchhoff (2) zur Berichtigung anderseitiger (3) Angaben geliefert.

H. C. Dibbits (4) hat in einer gröſseren Schrift das

(1) Compt. rend. LVII, 98; Instit. 1863, 236. — (2) Pogg. Ann. CXVIII, 94; Phil. Mag. [4] XXV, 250. Kirchhoff's Abhandlung hat Balfour Stewart (Phil. Mag. [4] XXV, 354) zu einer Erwiderung hinsichtlich der Wärmestrahlung und -Absorption veranlaſst. — (3) Vgl. Jahresber. f. 1862, 27. — (4) De Spectraal-Analyse. Academisch Proefschrift. Rotterdam 1863 bei E. H. Tasselmeyer. Anzeige des Inhalts in Chem. News IX, 46 und in Zeitschr. anal. Chem. II, 355. — Wir erwähnen hier noch, daſs Attfield's (im Jahresber. f. 1862, 33 bereits besprochene) Mittheilung über das Spectrum des Kohlenstoffs sich auch findet in Chem. Soc. J. [2] I, 97 mit colorirter Abbildung und auszugsweise im Bull. soc. chim. VI, 19. Eine Zusammenstellung der auf Spectralanalyse bezüglichen Arbeiten wurde gegeben in Zeitschr. anal. Chem. II, 62, 187, 190, 358.

Spectralanalyse.

Geschichtliche der Spectralanalyse zusammengestellt, die Spectra der Flamme einiger Gase beschrieben und spectralanalytische Untersuchungen holländischer Mineralien und Gewässer mitgetheilt.

Spectroscope verschiedener Construction wurden beschrieben von Wolcott Gibbs (1), Littrow (2), R. Th. Simler (3), J. P. Gassiot (4) und H. Osann (5); ein solches zu astronomischen Zwecken von B. Valz (6). E. Mulder (7) hat Mittheilung gemacht über eine Vorrichtung, welche Er anwendet, um die Luft zu spectralanalytischen Untersuchungen von ihrem Kochsalzgehalte zu befreien.

Fortpflanzung der Electricität in Gasen.

A. de la Rive (8) hat die Fortpflanzung der Electricität in verdünnten Gasen, die Ursachen und die Natur des hierbei auftretenden geschichteten Lichtes und den Einfluſs des Magnetismus auf diese Phänomene untersucht. — R. Böttger (9) machte Mittheilung über die sehr verschiedene Leichtigkeit, mit welcher der Inductionsfunkenstrom in einigen Gasen unter gewöhnlichem Druck übergeht und beschrieb die dabei beobachteten Lichterscheinungen.

(1) Sill. Am. J. [2] XXXV, 110; Phil. Mag. [4] XXV, 240; Chem. News VII, 117; Dingl. pol. J. CLXIX, 47. — (2) Aus Cosmos XXI, 660 in Sill. Am. J. [2] XXXV, 413. — (3) Pogg. Ann. CXX, 623; J. pr. Chem. XC, 299. — (4) Lond. R. Soc. Proc. XII, 536; Phil. Mag. [4] XXVII, 143; Chem. Centr. 1864, 404. — (5) Würzburger naturwissenschaftl. Zeitschr. IV, 1. — (6) Compt. rend. LVII, 69, 141. — (7) Scheik. Onderz. III. deel, tweede stuk, Onderz. 167. — (8) Compt. rend. LVI, 669; N. Arch. ph. nat. XVII, 58. — (9) Jahresber. des physik. Vereins zu Frankf. a. M. f. 1861-62, 71; J. pr. Chem. XC, 24; im Ausz. Bull. soc. chim. VI, 176.

A. W. Williamson (1) hat die Dynamik des galvanischen Stroms auf Grund der Bewegung der Atome erörtert. Dynamik des galvanischen Stroms.

Raoult (2) hat ein Verfahren beschrieben, um die Gesammtmenge der Wärme zu bestimmen, welche ein galvanischer Strom entwickelt. Er fand nach demselben den gesammten Wärmeeffect eines Daniell'schen Elementes A (Zink mit schwefels. Zink; Kupfer mit schwefels. Kupfer) nahezu demjenigen gleich, welcher der chemischen Action angehört. Bei Anwendung anderer Elemente B (Zink mit essigs. Zink; Blei mit essigs. Blei) und C (Kupfer mit salpeters. Kupfer; Silber mit salpeters. Silber) zeigte sich diese Uebereinstimmung nicht. Es betrugen für : Wärmeeffect des galvanischen Stroms.

die Elemente	die chemischen	galvanischen
	Wärmeeinheiten	
A	28564	28602
B	15691	12488
C	16402	7789

Becquerel d. ält. (3) hat in einer nur im Auszuge vorliegenden Abhandlung die electrochemische Zersetzung unlöslicher Substanzen besprochen. Er erinnert zunächst daran, daſs es schon Davy gelungen war, durch sehr starke Ströme unter Mitwirkung von destillirtem Wasser und zwei Platin- oder Goldstreifen als Electroden aus unlöslichen Substanzen saure und basische (alkalische oder erdige) Bestandtheile auszuziehen und daſs später Malaguti und Brogniart den Feldspath auf dieselbe Weise zerlegten. Er vermuthet, daſs in diesen Versuchen die der Oberfläche der Substanzen durch Capillarität anhängende sehr dünne Flüssigkeitsschicht als Electrode wirkt und den schwachen electrolytischen Effect herbeiführt. Viel kräftigere Wirkungen erhält man nach Becquerel Electrochemische Zersetzung unlöslicher Substanzen.

(1) Phil. Mag. [4] XXVI, 452. Vgl. auch Napier's kritische Bemerkungen Phil. Mag. [4] XXVII, 52, und Williamson's Entgegnung Phil. Mag. [4] XXVII, 358. — (2) Instit. 1863, 309; Compt. rend. LVII, 509; Phil. Mag. [4] XXVI, 522; Chem. Centr. 1864, 109. — (3) Compt. rend. LVI, 237; Instit. 1863, 41; Ann. Ch. Pharm. CXXVI, 298; Chem. Centr. 1863, 525.

Electrochemische Zersetzung unlöslicher Substanzen.

schon mit Säulen von 10 bis 50 Elementen, wenn die Electroden mit der unlöslichen Substanz in Berührung sind. Die Zersetzung ist dann eine mittelbare und von dem im *status nascens* abgeschiedenen Sauerstoff und Wasserstoff abhängig; sie muſs demnach in ihrem Ergebniſs mit den Wirkungen übereinstimmen, welche dieselben Elemente auf andere Weise entbunden (bei der Zersetzung unorganischer und organischer Substanzen in der Natur) hervorrufen. — Läſst man einen Strom von mäſsiger Stärke durch zwei Platinplatten in ein Gefäſs mit destillirtem Wasser treten, in welchem, auſser Berührung mit dem Platin, Stückchen von natürlichem Schwefel liegen, so entwickeln sich reiner Sauerstoff und Wasserstoff; berühren die Electroden den Schwefel, so erscheinen am positiven Pol Schwefelsäure, am negativen Schwefelwasserstoff oder (je nach dem Gehalt des Schwefels an Basen) Sulfhydrate.— Schwefelkohlenstoff in destillirtem Wasser giebt dagegen, auch wenn die Pole die Schicht desselben nicht berühren, Schwefelsäure und Kohlensäure am positiven, Schwefelwasserstoff und Kohlenwasserstoff am negativen Pol, weil, wie Becquerel annimmt, feine Theilchen desselben in Wasser suspendirt bleiben. — Ein ähnliches nach der Natur der Metalle verschiedenes Verhalten zeigen deren Schwefelverbindungen unter denselben Umständen. Schwefelquecksilber und Schwefelsilber werden, mit den Polen in Berührung, unter Bildung von Schwefelwasserstoff und Abscheidung der Metalle zersetzt; Schwefeleisen, Schwefelblei und andere gehen in basische Schwefelmetalle über; Kupferkies wird, besonders leicht, wenn das Wasser eine kleine Menge Alkali enthält, in Buntkupfererz verwandelt. Auch die unlöslichen schwefels., arsens. und kohlens. Salze werden leicht zersetzt. Becquerel erinnert noch an die Erzeugung mineralischer Verbindungen (1) durch längere

(1) Vgl. über Becquerel's frühere Untersuchungen Jahresber. f. 1861, 203 und die dort angegebene Literatur.

Einwirkung von Lösungen auf feste Substanzen und leitet dieselbe ebenfalls zum Theil von der Entstehung schwacher electrischer Ströme ab. Er erhielt beim Zusammenbringen von Quecksilberchlorür mit einem Kupferblech und destillirtem Wasser nach mehrjährigem Stehenlassen Kupferamalgam in wohlausgebildeten geraden rhombischen Prismen mit pyramidaler Zuspitzung; das obere Ende des Kupferblechs bildete hierbei den positiven, das untere den negativen Pol. Auch Bleifolie (statt des Kupfers) gab bei derselben Behandlung krystallisirtes Bleiamalgam. — Becquerel bespricht dann noch das Verhalten der durch Dialyse dargestellten löslichen Oxyde (Eisenoxyd, Thonerde, Kieselsäure) gegen den electrischen Strom (von 10 Elementen), der aus ihrer Lösung gallertiges Oxyd auf dem negativen Pole abscheidet. Electrochemische Zersetzung unlöslicher Substanzen.



Unorganische Chemie.

Allgemeines. Constitution von Säuren und Basen.

L. Playfair (1) hat Seine, von der üblichen typischen Betrachtungsweise abweichenden Ansichten über Constitution von Säuren, Basen und Salzen ausführlicher (2) dargelegt und an zahlreichen Beispielen erläutert. Die Verbindungen MO oder MR dem Typus HH zurechnend, wählt Playfair als weitere Normen die

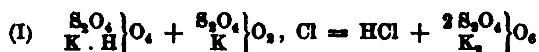
	Atom	Molecül
Teroxyde	RO_3	R_2O_6
Mangansäuretypus . . .	MO_3	M_2O_6
Salpetersäuretypus . . .	RO_5	R_2O_{10}
Peroxyde	MO_2	$\begin{cases} M_2O_4 \\ RO_4 \end{cases}$
Tetroxyde	MO_4	M_2O_8

in welchen Formeln R Elemente der Stickstoffgruppe, M electropositive Metalle bezeichnet; die Sauerstoffatome drücken, als Repräsentanten der Verwandtschaftseinheiten, die dem Typus entsprechende Sättigungsstufe aus und können theilweise oder vollständig durch positive oder negative Radicale, durch Wasseratome (HO), durch Säureanhydride (A) oder durch Metalloxyde (B = MO) ersetzt werden. Aus dem Typus der Teroxyde leiten sich auf

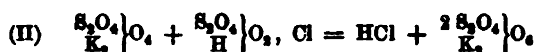
(1) Chem. Soc. J. [2] I, 274; im Ausz. Chem. News VII, 238; Chem. Centr. 1864, 257. — (2) Vgl. Jahresber. f. 1859, 121.

diese Weise ab : die Sesquioxyde $M\left\{\begin{matrix}O_2\\MO\end{matrix}\right.$ und indem an die Stelle des einfachen Radicals R ein zusammengesetztes RO_2 tritt, die Pentoxyde RO_2, O_3. Von dem Molecül R_2O_6 deriviren die Salze der Sesquioxyde M_2O_3, 3 A. Dem Typus der Peroxyde MO, O entsprechen die Verbindungen MO, A und MO, B, den Typen M_2O_2, O_2 die Verbindungen M_2O_2, A_2 und M_2O_2, B_2, den Typen M_2O_3, O die Verbindungen M_2O_3, A und M_2O_3, B. Von dem Natriumhyperoxyde NaO, O lassen sich z. B., je nachdem das zweite Sauerstoffatom durch NaO, durch HO oder ein Säureanhydrid ersetzt wird, das wasserfreie Natron NaO, NaO; Natronhydrat NaO, HO und neutrale Natronsalze NaO, A ableiten. — Bezüglich der weiteren Ausführung müssen wir auf die Abhandlung verweisen.

H. Schiff (1) hat im Anschluſs an Seine Untersuchungen über Ditartrylsäure (vgl. Jahresber. f. 1862, 304) dargelegt, wie sich die Constitution einer Reihe von unorganischen Säuren und Salzen durch Annahme condensirter Radicale interpretiren läſst und wie diese Annahme in der Bildungsweise solcher Verbindungen eine Stütze findet. Das sogenannte wasserfreie saure schwefels. Kali entsteht z. B., nach Schiff, analog der Bildung von Diäthylenalkohol aus Glycolnatrium und Aethylenchlorhydrat, beim Zusammenschmelzen von gewöhnlichem saurem schwefels. Kali mit schwefels. Chlorkalium (I) und bei der Einwirkung von Chlorschwefelsäurehydrat auf neutrales schwefels. Kali (II), nach den Gleichungen : Säuren mit condensirten Radicalen.



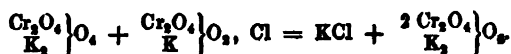
$$\text{(I)}\quad \left.\begin{matrix}S_2O_4\\K\,.\,H\end{matrix}\right\}O_4 + \left.\begin{matrix}S_2O_4\\K\end{matrix}\right\}O_2,\ Cl = HCl + 2\left.\begin{matrix}S_2O_4\\K_2\end{matrix}\right\}O_6$$



$$\text{(II)}\quad \left.\begin{matrix}S_2O_4\\K_2\end{matrix}\right\}O_4 + \left.\begin{matrix}S_2O_4\\H\end{matrix}\right\}O_2,\ Cl = HCl + 2\left.\begin{matrix}S_2O_4\\K_2\end{matrix}\right\}O_6$$

(1) Ann. Ch. Pharm. CXXVI, 167; Chem. Centr. 1863, 785.

Zweifach-chroms. Kali entsteht sogleich beim Vermischen der wässerigen Lösung des neutralen Salzes mit der salzs. des chroms. Chlorkaliums (Salz von Pelouze) nach der Gleichung :



$$\left.\begin{matrix}Cr_2O_4\\K_2\end{matrix}\right\}O_4 + \left.\begin{matrix}Cr_2O_4\\K\end{matrix}\right\}O_2, Cl = KCl + 2\left.\begin{matrix}Cr_2O_4\\K_2\end{matrix}\right\}O_2.$$

Bezüglich der auf Grund solcher Betrachtungen versuchten und gelungenen Darstellung von chromschwefels. Kali vgl. bei Chromsäure.

Affinität von Basen und Säuren. Es ist hier nachträglich über eine von J. Löwenthal und E. Lenssen (1) im Jahre 1862 veröffentlichte Untersuchung zu berichten, welche die Beantwortung der Frage, inwiefern die Affinität der Säuren durch verschiedene Basen befriedigt und wie sie durch neutrale Salze modificirt wird, zum Gegenstand hat. — Als Maſs für die Verwandtschaft der Säuren (ihre „Acidität") benutzten Löwenthal und Lenssen die umwandelnde Wirkung derselben auf Rohrzucker; die Richtigkeit der so erhaltenen Resultate controlirten sie für Wasserstoffsäuren durch Parallelversuche mit Hyperoxyden. Zunächst prüften Sie das Verhalten des Rohrzuckers zu Säuren und die Abhängigkeit des Ganges der Verwandlung in Invertzucker von der Dauer der Einwirkung, von der Temperatur, dem Verhältniſs der Säure und der Concentration der Lösung. Wir können aus den hierauf bezüglichen eingehenden Erörterungen, auf die wir im Uebrigen verweisen müssen, nur anführen, daſs beim Erwärmen von Rohrzucker mit verdünnter Schwefelsäure die Bildung gefärbter Nebenproducte nicht zu vermeiden ist, daſs in der Kälte dagegen, genügende Dauer der Einwirkung vorausgesetzt, die Umwandlung selbst bei groſser Verdünnung vollständig und ohne die geringste Färbung stattfindet; daſs von den unorganischen einbasischen Säuren

(1) J. pr. Chem. LXXXV, 321, 401.

Affinität von Basen und Säuren.

diejenigen mit dem kleinsten Aequivalentgewicht die intensivste (schnellste) Wirkung zeigen, d. h. dafs gleiche Aequivalente einbasischer Säuren auf Rohrzucker völlig identische Wirkung üben; ferner, dafs neutrale Monoxydsalze einbasischer Säuren, selbst solche von entschieden saurer Reaction, den Rohrzucker nicht verändern. — Löwenthal und Lenssen liefsen nun einerseits bestimmte Mengen von Rohrzucker und Säure, andererseits Rohrzucker, freie Säure und die entsprechenden Salze unter ganz gleichen Umständen in wässeriger Lösung und in der Kälte auf einander einwirken und verglichen die Mengen von umgewandeltem Zucker, die hierbei in gleichen Zeiträumen gebildet wurden (die Bestimmung des Zuckers geschah volumetrisch mit alkalischer Kupferlösung). Die Ergebnisse sind folgende : Bei einbasischen Säuren steigern die entsprechenden Salze die Wirkung (verglichen wurden Salzsäure einerseits, mit Salzsäure und Chlormetallen andererseits; Jodwasserstoff mit Jodwasserstoff und Jodmetallen; Salpetersäure mit Salpetersäure und salpeters. Salzen, Chlorsäure mit Chlorsäure und chlors. Salzen). Merklich wird dieser Einflufs erst bei einem gewissen Verhältnifs des Salzes zur Säure (auf 2 Aequivalente Salzsäure müssen z. B. mehr als 5 Aeq. Chlorcalcium zugegen sein); er steigt mit der Menge des Salzes, ohne dieser proportional zu sein, er sinkt beim Erhitzen und verschwindet bei längerer Dauer des Contacts. Die Natur der Base ist dabei ebenso von Einflufs wie die der Säure : Brombaryum wirkt intensiver auf Bromwasserstoff, als Chlorbaryum auf Chlorwasserstoff, ebenso Jodkalium intensiver auf Jodwasserstoff, als Chlorkalium auf Chlorwasserstoff; bezüglich der Basen ergab sich ein durchgreifendes Verhältnifs nicht : Chlorbaryum zeigte stärkere Wirkung auf Salzsäure, als Chlorstrontium und Chlorcalcium, eine schwächere als Chlormangan. — Im Wesentlichen, obgleich mit weniger bestimmtem Resultate, haben Löwenthal und Lenssen dieses Verhalten bestätigt

Affinität von Basen und Säuren.

gefunden bei Versuchen, in welchen Sie Salzsäure für sich und bei Gegenwart von Chlormetallen, Bromwasserstoff für sich und bei Gegenwart von Brommetallen auf Hyperoxyde (Bleihyperoxyd, Nickelhyperoxyd und Wismuthsäure) einwirken liefsen und in der klar abgegossenen Lösung das freigewordene Chlor (Brom) bestimmten. Es ergab sich hierbei zugleich, dafs die Wirkung der Hyperoxyde auf die Wasserstoffsäuren eine verschiedene ist: verdünnte Salzsäure wird davon nicht angegriffen (auf Zusatz von Chlormetallen entwickelt sich dann reichlich Chlor), Jodwasserstoff wird bei jeder Verdünnung vollständig zersetzt; bei der Digestion von Nickelhyperoxyd mit Bromwasserstoffsäure wird eine gröfsere Menge von Brom ausgeschieden als diejenige, welche dem unter ganz gleichen Umständen entbundenen Chlor äquivalent ist (hierbei scheint mehr die Innigkeit der Verbindung als ihre Affinität in Betracht zu kommen). — Löwenthal und Lenssen haben übrigens diese eigenthümliche Wirkung der Monoxydsalze auch für Salze verschiedener Säuren, einer und derselben Säure gegenüber, constatirt. — Die Sesquioxydsalze einbasischer Säuren verändern in ihrer wässerigen Lösung den Zucker zum Theil schon für sich: Eisenchlorid erzeugt beträchtliche Mengen von Invertzucker, Chloraluminium nur Spuren; die salzs. Lösung der arsenigen Säure (letztere zählen Löwenthal und Lenssen zu den Sesquioxyden) verhält sich wie reine Salzsäure; auch die Borsäure (welche Sie ebenfalls hier anführen) hebt nur einen Theil der Acidität der Salzsäure auf; die Wirkung nimmt mit der Verdünnung zu, sie verringert sich bei Zusatz von Säure. — Die Salze der Basen von der Formel RO_2 (Zinnsäure und Metazinnsäure, in Salzsäure gelöst, wurden geprüft) üben dieselbe Wirkung wie die entsprechende Menge der Säuren im freien Zustand. — Die allgemeinen Folgerungen, zu welchen Löwenthal und Lenssen bezüglich der einbasischen Säuren (A) kommen, sind: 1) In den neutralen Salzen RO, A

ist die Acidität der Säure völlig aufgehoben. 2) Die eigenthümliche Wirkung dieser Salze auf einbasische Säuren ist nicht aus der Bildung von Doppelsalzen oder aus der Bindung von Krystallwasser zu erklären; die Auflösung selbst ist vielmehr als eine Affinitätserscheinung zu betrachten, in Folge welcher den Säuren Wasser entzogen wird. 3) Die neutralen Sesquioxydsalze R_2O_3, 3 A besitzen nach der Natur der Base mehr oder weniger Acidität; die Beständigkeit dieser Salze wird durch die Massenwirkung freier Säuren erhöht, durch die des Wassers verringert. 4) Basen von der Formel RO_2 sättigen die Säuren nicht. — Bei mehrbasischen Säuren (schweflige Säure, Schwefelsäure und Phosphorsäure wurden geprüft) wird die Acidität (erschlossen aus der Einwirkung auf Zucker) durch die Gegenwart ihrer neutralen Salze verringert, unabhängig von der Dauer des Contacts und der Temperatur, und zwar erstreckt sich dieses Abstumpfungsvermögen der Salze auf die ganze Menge der vorhandenen freien Säure. Am stärksten tritt dasselbe bei Monoxydsalzen hervor, schwächer bei Sesquioxydsalzen; zweisäurige Basen wurden wegen der Unlöslichkeit ihrer Verbindungen mit mehrbasischen Säuren nicht untersucht. Ein Zusammenhang zwischen der Acidität der mehrbasischen Säuren und ihrem Aequivalent hat sich übrigens nicht ergeben.

Affinität von Basen und Säuren.

Vernon Harcourt (1) hat besprochen, dafs bei der Oxydation des Zinnchlorürs durch Uebermangansäure in saurer Lösung der absorbirte Sauerstoff innerhalb gewisser Grenzen activ wird, was bei der Oxydation durch Jod, Eisenchlorid oder schwefels. Kupferoxyd nicht stattfindet. Er fand, dafs im erstgenannten Fall der im zugesetzten Wasser gelöste Sauerstoff vollständig inducirt

Sauerstoff, activer und inactiver.

(1) Rep. Br. Assoc. 1861, Notices and Abstracts 43. Vgl. auch Jahresber. f. 1859, 683; f. 1860, 56; f. 1862, 38.

Activer und inactiver Sauerstoff.

wird, wenn derselbe etwa $^1/_3$ der ganzen zur Oxydation des Zinnoxyduls erforderlichen Menge beträgt; bei gröfserem Wasserzusatz wird die Induction schwächer; sie hat ihre Grenze erreicht, wenn die durch den gelösten Sauerstoff und die durch Uebermangansäure oxydirten Mengen von Zinnoxydul sich annähernd wie 2 zu 3 verhalten.

Ausgedehnte Untersuchungen über inducirte Sauerstoffübertragung hat F. Kefsler mitgetheilt (1). Er bezeichnet mit dieser Benennung die Fälle, in welchen die Oxydation eines Körpers A durch einen zweiten B auch die Oxydation eines dritten Körpers C durch einen vierten D veranlafst, welche beide letzteren für sich nur schwierig oder gar nicht auf einander einwirken. Als geeignet, diese Wirkungsweise in ihrer Allgemeinheit darzulegen, bespricht Kefsler das Verhalten einer weinsäurehaltigen Lösung von Eisenoxydulsalz oder Ferrocyankalium gegen Chromsäure. Wenn eine solche Mischung scheinbar vollständig oxydirt wurde, so zeigt sie schon nach ganz kurzer Zeit wieder einen Gehalt an Eisenoxydul oder Ferrocyankalium, obschon Weinsäure für sich Eisenoxydsalze oder Ferridcyankalium nur in starkem Lichte und sehr allmälig reducirt. Die Oxydation des Eisenoxyduls hat demnach die Weinsäure in einen leichter oxydirbaren Körper verwandelt. In derselben Weise giebt eine Lösung, welche arsenige Säure, Weinsäure, Eisenchlorid und Schwefelsäure enthält, nicht für sich, aber sogleich nach Zusatz von Chromsäure, mit Ferridcyankalium die Reaction des Eisenoxyduls, sofern die Oxydation der arsenigen Säure durch Chromsäure auch die Oxydation der Weinsäure durch Eisenoxyd herbeiführt. — *Inducirte Oxydation* nennt Kefsler den Vorgang dann, wenn das Oxydationsmittel für zwei oxydirbare Körper dasselbe ist; *inducirte Reduction*, wenn ein oxydir-

(1) Pogg. Ann. CXIX, 218; im Ausz. Chem. Centr. 1863, 519.

barer Körper auf zwei oxydirende einwirkt. — In der vorliegenden Abhandlung bespricht Er insbesondere die inducirte Oxydation der Weinsäure, des Manganoxyduls und des Chlorwasserstoffs unter dem Einflufs verschiedener Combinationen und in Bezug auf die Abhängigkeit des Vorgangs von der Menge dieser Körper, von der Concentration und dem Säuregehalt der Lösung; ferner die inducirte Reduction des Sauerstoffs durch die Combinationen Antimonoxyd-Chromsäure und Antimonoxyd-Uebermangansäure. Wir heben noch hervor, dafs nach Kefsler auch bei der Einwirkung der Uebermangansäure auf Eisenoxydul oder Oxalsäure eine ephemere inducirte Oxydation des Manganoxyduls stattfindet, welche im Endresultat nur defshalb nicht bemerklich wird, weil Eisenoxydul und Oxalsäure das gebildete Oxyd wieder reduciren. — Bezüglich der aus zahlreichen Versuchsreihen hervorgegangenen Einzelresultate der Untersuchung müssen wir auf die Abhandlung selbst hinweisen, in welcher auch eine Zusammenstellung aller bis jetzt bekannten Fälle von inducirter Oxydation und Reduction gegeben ist. Activer und inactiver Sauerstoff.

T. L. Phipson (1) ist der Ansicht, dafs bei allen Zersetzungsprocessen, welche der Gährung, Fäulnifs und Verwesung zugerechnet werden, die erste Phase in der Ozonisirung des vorhandenen Sauerstoffs besteht und dafs die Oxydation eines oder mehrerer Bestandtheile der zu zersetzenden Verbindung durch Ozon während der ganzen Dauer der Umsetzung für den Verlauf dieser letzteren wesentlich ist. Phipson bestätigt die von Schönbein (2) beobachtete Bildung von Ozon beim Contacte des Saftes von Pilzen mit der Luft; Er fand, dafs auch an frischen Schnittflächen von Aepfeln, wenn dieselben der Luft ausgesetzt sind, die Bildung von Ozon mit der Oxydation Hand in Hand geht und von der Gegenwart Ozon.

(1) Chem. News VIII, 108. — (2) Jahresber. f. 1856, 266.

Ozon. des eiweifsartigen Fermentes abhängig ist; sie findet nicht statt, wenn das Ferment durch Siedehitze verändert wurde. — Daraus, dafs mit Wasser zerriebene Stärke mit faulem Fleisch und Luft in Berührung Ameisensäure, Essigsäure und Milchsäure bildete, folgert Phipson die Analogie der Vorgänge bei der Gährung im Allgemeinen mit Oxydationsprocessen. Die hierfür noch weiter angeführten Belege : Bildung von Bernsteinsäure aus Aepfelsäure; (angebliche) Identität der Producte, welche aus Amygdalin durch Emulsin und durch Oxydation erhalten werden, sind wohl nicht ganz glücklich gewählt. Bezüglich der weiteren Entwicklung der Ansicht, dafs das Rosten des Eisens, die Verwandlung des venösen Blutes in arterielles sowie Gährung, Fäulnifs und Verwesung gleichartige Vorgänge und der Oxydation des Zinks durch verdünnte Schwefelsäure analog sind, auf die Abhandlung verweisend, führen wir noch an, dafs nach Phipson die gährungs- und fäulnifswidrigen Substanzen entweder in der Weise wirken, dafs sie das Ferment alteriren (Tannin, Mineralsäuren), oder dadurch, dafs sie (wie Phenylalkohol, Terpentinöl) den Sauerstoff in das positive Antozon umwandeln.

G. Meifsner (1) hat die Ergebnisse Seiner Untersuchungen über activen Sauerstoff im Zusammenhang mit Seinen Ansichten über einige sich anschliefsende Gegenstände dargelegt. Indem wir selbstverständlich darauf verzichten müssen, den Inhalt der citirten an Beobachtungen und Gesichtspunkten reichen Schrift hier im Einzelnen zu reproduciren, können wir nur die auf Ozon und Antozon bezüglichen Resultate in kurzem Auszuge wiedergeben. — Meifsner erzeugte die zu Seinen Versuchen erforderliche ozonisirte Luft, wie v. Babo (s. S. 131 ff.), durch die

(1) In Seiner Schrift : Untersuchungen über den Sauerstoff, Hannover 1863.

Einwirkung stiller electrischer Entladungen; auch bezüglich der Entwicklung des Sauerstoffs, der Einrichtung der Trockenapparate, der Ozonisationsröhren u. s. w. folgte Er im Wesentlichen den Angaben jenes Forschers. — Er beobachtete zunächst, daſs electrisirte Luft, wenn sie wohlgetrocknet in luftfreies oder lufthaltendes Wasser geleitet wird, beim Austritt aus demselben einen mehr oder weniger dichten Nebel bildet; derselbe Nebel entsteht auch dann, wenn die electrisirte Luft in die feuchte Atmosphäre ausströmt. Es ist für die Bildung desselben im Wesentlichen ohne Einfluſs, ob Luft oder ob reiner Sauerstoff electrisirt wurde; auch entsteht er sowohl mit dem ozonfreien, wie mit dem ozonhaltigen Gase, in letzterem Falle jedoch schwieriger und in geringer Menge. Da überdies andere Gase, wie reiner Wasserstoff und Stickstoff, unter denselben Bedingungen nach dem Electrisiren keine Nebel bilden, so muſs die Erscheinung derselben von der Gegenwart des Sauerstoffs, und zwar einer vom Ozon verschiedenen Modification desselben abhängig sein. Durch den Contact mit trocknenden Substanzen, concentr. Schwefelsäure, Chlorcalcium und selbst mit concentrirten Salzlösungen können die Nebel zum Verschwinden gebracht werden, sie bilden sich dann bei Zutritt von Wasserdampf auf's neue. Uebrigens geht diese nebelbildende Eigenschaft der electrisirten trockenen Luft nach einiger Zeit eben so verloren, wie die Nebel selbst in einem verschlossenen Gefäſse allmälig unter Ablagerung von Wasser verschwinden und dann durch Wasserdampf nicht mehr regenerirt werden können. Ozonhaltiges feuchtes Gas verändert sich schneller als ozonfreies; das trockene Gas bewahrt dagegen seine Eigenthümlichkeit länger, wenn das Ozon nicht vorläufig entfernt wurde. Meiſsner führt durch zahlreiche controlirende (qualitative) Versuche den Beweis, daſs die Eigenschaft, in Berührung mit Wasserdampf Nebel zu erzeugen, dem Antozon (welches Er im ersten Theil der Schrift Atmizon nennt) zukommt. Electrisirte Luft enthält dem-

Ozon.

Ozon. nach Ozon (den durch Jodkalium oder Pyrogallussäure absorbirbaren Bestandtheil) und Antozon (das durch diese Reagentien nicht absorbirt wird). Meiſsner fand das durch Electrisiren des Sauerstoffs erhaltene Antozon identisch mit dem aus Baryumhyperoxyd (1) dargestellten; es vereinigt sich, wenn frisch erzeugt und in trockenem Zustande in Wasser eingeleitet, theilweise mit diesem zu Wasserstoffhyperoxyd. Letzteres betrachtet Meiſsner als eine chemische Verbindung von Antozon mit Wasser, die Nebel dagegen als ein physikalisches Aggregat von Antozon und Wasserdampf, in welchem die chemische Verwandtschaft des Antozons zu Wasser sehr geschwächt oder aufgehoben ist; das freiwillige Verschwinden der Nebel leitet Er von dem Uebergang des Antozons in einen indifferenteren Zustand ab (Abklingen des Atmizons); bei Gegenwart von Ozon wird hierbei, indem dieses in entsprechender Menge auf das abklingende Antozon reagirt, gewöhnlicher Sauerstoff gebildet. — Meiſsner adoptirt hiernach Schönbein's (2), Clausius' (3) und de la Rive's (4) Ansicht über die Beziehungen zwischen den beiden Modificationen des Sauerstoffs und formulirt dieselbe bestimmter in folgender Weise : Der gewöhnliche Sauerstoff bildet ein aus zwei Atomen bestehendes Molecül, das sich durch electrische Erregung in negativ electrisches Ozon und positiv electrisches Antozon spaltet. Es erfolgt diese Spaltung (Polarisation) ebensowohl bei dem Ueberspringen electrischer Funken aus Platinspitzen, wie unter dem Einfluſs stiller Entladungen (Meiſsner giebt an, daſs sowohl durch positive als durch negative Electricität gleichzeitig Ozon und Antozon gebildet werden. Vgl. unten v. Babo); sie tritt auch bei allen Oxydationsprocessen (5) und bei den Verbrennungen in Sauerstoff

(1) Jahresber. f. 1861, 96. — (2) Jahresber. f. 1859, 62. — (3) Jahresber. f. 1858, 61. — (4) Ebendaselbst. — (5) Vgl. auch Jahresber. f. 1859, 63.

ein. Insofern in den zuletzt genannten Fällen das Ozon zum Theil oder vollständig in das gebildete Oxyd eingeht, wird vorwiegend oder ausschliefslich freies Antozon (oder Wasserstoffhyperoxyd) wahrgenommen. Im Tabaks- oder Pulverrauch, im Rauch aus Kaminen und im Höhenrauch sind Antozonnebel der qualmbildende Bestandtheil; die beigemengten flüchtigen und die suspendirten festen Substanzen lassen sich durch Absorptionsmittel entfernen, während der Nebel kürzere oder längere Zeit erhalten bleibt. — Meifsner bespricht dann eingehend die oxydirenden Wirkungen des Ozons und Antozons; Er ist der Ansicht, dafs die Bildung der Oxydationsproducte des Stickstoffs (und die des salpetrigs. Ammoniaks) keineswegs ein so allgemeiner Vorgang ist, wie Schönbein (1) und Böttger annehmen. Wenn Ozon und Antozon bei Abwesenheit anderer oxydirbarer Substanzen gleichzeitig auf feuchten Stickstoff einwirken, so vereinigen sie sich unter günstigen Umständen, besonders leicht unter dem Einflufs der Wärme, mit demselben zu Untersalpetersäure (diese wird z. B. beim Electrisiren von feuchter Luft durch Platinspitzen so reichlich gebildet, dafs das freie Ozon und Antozon völlig verschwinden können); wenn dagegen andere oxydirbare Stoffe zugegen sind, so werden vorzugsweise diese durch das Ozon oxydirt, der Stickstoff bleibt in diesem Falle unverbunden, während in Berührung mit Wasser erhebliche Mengen von Wasserstoffhyperoxyd entstehen können. Meifsner fand insbesondere, dafs die Nebel, welche sich bei der langsamen Verbrennung des Phosphors bilden, Antozonnebel und nicht salpetrigs. Ammoniak sind (der gröfsere Theil des Ozons werde vom Phosphor gebunden und defshalb nur wenig Untersalpetersäure gebildet); in einem befeuchteten Schwamme, der einer Ozonatmosphäre ausgesetzt wird, entsteht nur Jod- Ozon.

(1) Jahresber. f. 1861, 153, 156; f. 1862, 94 ff.

Ozon. säure (aus dem Jodgehalt des Schwamms) und auch bei der Verbrennung des Wasserstoffs in atmosphärischer Luft wird nicht salpetrigs. Ammoniak sondern Wasserstoffhyperoxyd gebildet.

Bezüglich des gegenseitigen Verhaltens von Ozon und Antozon fand Meifsner Folgendes. Eine wässerige Lösung von Ozon (1) zeigt in einigen Fällen eine reducirende, der des Wasserstoffhyperoxydes entgegengesetzte Wirkung: sie hindert die Abscheidung des Jods aus Jodkalium durch Wasserstoffhyperoxyd und verdünnte Säuren, sowie durch salpetrigs. oder jods. Kali mit Säuren (nicht aber oder nur in geringem Grade die durch Wasserstoffhyperoxyd und schwefels. Eisenoxydul), sie führt bereits ausgeschiedenes Jod in Jodwasserstoff über. — Wie das Wasserstoffhyperoxyd sich mit den Hyperoxyden der schweren Metalle (Ozonide Schönbein's) in bekannter Weise umsetzt, so tritt auch beim Schütteln von Ozonwasser mit Antozoniden (Baryumhyperoxyd) eine heftige Entwicklung von gewöhnlichem Sauerstoff ein, wonach das Filtrat die Reactionen des Ozons nicht mehr zeigt. Ozonwasser (HO + ⊖) und Wasserstoffhyperoxyd (HO + ⊕) zersetzen sich dagegen auffallender Weise nicht, sie heben jedoch gegenseitig ihre Wirkung in äquivalenten Mengen auf. — Fällt man aus frisch bereiteter sogenannter phosphatischer Säure durch genaues Neutralisiren mit Kalk oder Barytwasser die Säuren des Phosphors aus, so enthält das Filtrat neben sehr wenig salpeters. Salz noch Ozon und überwiegend Wasserstoffhyperoxyd und wirkt auf Jodkalium in einigen Fällen ähnlich wie reines Ozon-

(1) Dieses „Ozonwasser" wird erhalten, indem man eine grofse Flasche, welche durch Phosphor ozonisirte Luft enthält, wiederholt mit destillirtem Wasser ausspült, bis das Spülwasser die Reactionen der Säuren des Phosphors nicht mehr zeigt und dann die Flasche, nach Eingiefsen von wenig Wasser, verschlossen einige Stunden sich selbst überläfst.

wasser, in anderen wenigstens viel schwächer als der Gehalt an Wasserstoffhyperoxyd erwarten läfst. Schüttelt man diese Lösung mit Bleihyperoxyd, so wird das Wasserstoffhyperoxyd zerstört, während der Ozongehalt unverändert bleibt; umgekehrt verliert sie in Berührung mit Baryumhyperoxyd nur ihren Ozongehalt; in beiden Fällen wird durch Verbindung von Ozon und Antozon entstandener gewöhnlicher Sauerstoff entwickelt. Ozon.

Da die Antozonnebel leicht entstehen, Wasserstoffhyperoxyd aber nur unter günstigen Bedingungen (Berührung des ganz frischen und trockenen Antozons mit flüssigem Wasser) gebildet wird, so müssen erstere in der Natur eine beständig vorkommende Erscheinung sein. Meifsner knüpft hieran Betrachtungen über das Vorkommen von Ozon und Antozon in der Atmosphäre; Er erörtert, dafs die Wolken wahrscheinlich selbst Antozonnebel sind, zu welchen der Wasserdampf der Atmosphäre und die bei den Oxydationsprocessen an der Erdoberfläche fortwährend stattfindende Production von Antozon die Elemente liefern. — Wir müssen bezüglich dieser Betrachtungen sowohl als bezüglich der Ansichten, welche Meifsner über den Vorgang bei der Electrolyse und über die Beziehungen zwischen der Stellung der Körper in der electrischen Spannungsreihe und ihrer Verwandtschaft zu Sauerstoff darlegt, auf die Schrift selbst verweisen, in deren Einleitung auch eine Zusammenstellung der wesentlichsten Momente aus der Geschichte der Forschungen über Ozon gegeben ist.

Ausgedehnte experimentale Untersuchungen über die Zusammensetzung des Ozons und die Bedingungen für dessen Bildung unter dem Einflufs stiller electrischer Entladungen hat v. Babo (1) veröffentlicht. Wir müssen

(1) Ann. Ch. Pharm., Suppl. II, 265; im Ausz. Bull. soc. chim. VI, 340.

Ozon. uns hinsichtlich der von diesem Forscher befolgten Methoden sowie hinsichtlich der von Ihm angewandten sehr sinnreich construirten Apparate auf die Angabe beschränken, dafs der zu den Versuchen erforderliche Sauerstoff aus einer Mischung von chlors. Kali (20 Th.), Chlornatrium (10 Th.) und Mangansuperoxyd (1 Th.) entwickelt, durch concentrirte Schwefelsäure, Natronkalk, gepulvertes Zink und wasserfreie Phosphorsäure vollständig von Wasser und Chlor befreit und in eine Röhre geleitet wurde, in welcher Electricität von starker Spannung durch eingeschmolzene Platindrähte, die mit den Polen eines Ruhmkorff'schen Apparates verbunden waren und sich im Innern der Röhre in eine gröfsere Zahl feiner, in Glasröhren eingeschmolzener Drähte von besonderer Anordnung endigten, ohne Funken überging. Das conisch geschliffene Ende dieser Ozonisationsröhre war luftdicht (Kork und Caoutchouc wurden vermieden) mit dem Apparat verbunden, in welchem die Absorption des Ozons statt fand. Bei Versuchen mit Electricität von stärkerer Spannung wurde diese Ozonisationsröhre durch eine seitlich tubulirte Glasröhre von 1 Meter Länge ersetzt, in welcher ein engeres, innen versilbertes Glasrohr mittelst eines mit Colophonium und Wachs überkitteten Korkes befestigt war. Die äufsere Röhre wurde in der, dem Silberbeleg der inneren entsprechenden Länge mit Stanniol überzogen und beide Belege mit den Polen eines grofsen Ruhmkorff'schen Apparates verbunden; das durch die seitliche Tubulatur zugeleitete Gas war so, während es sich durch den Raum zwischen den beiden Röhren bewegte, der Einwirkung der Electricität ausgesetzt. — v. Babo unterwarf zunächst die Ansicht, wonach Ozon als eine Wasserstoffverbindung des Sauerstoffs betrachtet wird, einer nochmaligen Prüfung. Es ergab der ozonhaltige Sauerstoff beim Durchgang durch ein gewogenes System von Röhren, welche Jodkaliumlösung, festes Jodkalium und concentrirte Schwefelsäure enthielten, eine Gewichtszunahme,

desselben, die annähernd übereinstimmte mit jener, welche sich aus dem abgeschiedenen, nach Zusatz von Salzsäure volumetrisch bestimmten Jod unter der Voraussetzung berechnete, dafs 1 Aeq. Jod einem Aeq. Ozonsauerstoff entspricht. Für die etwas zu niedrigen Werthe des frei gewordenen Jods wurde der Grund in der Beobachtung gefunden, dafs Ozon beim Ueberleiten über Jod eine Spur desselben als Ozonjod fortführt, welches selbst durch zwei Fufs lange Schwefelsäureröhren nicht zurückgehalten wird. Als andererseits das System von Absorptionsröhren durch eine Glasröhre von 1 Meter Länge ersetzt wurde, welche nach dem von Baumert beschriebenen Verfahren im Innern theilweise mit einem Hauch von wasserfreier Phosphorsäure überzogen war, so zeigte sich beim Durchstreichen von 5 bis 6 Litern ozonisirten Sauerstoffs, während der der Ozonisationsröhre zunächst liegende Theil zum schwachen Glühen erhitzt wurde, keine Veränderung der Phosphorsäure. — Da überdies bei allen Versuchen die Ozonbildung um so reichlicher stattfand, je sorgfältiger der angewandte Sauerstoff getrocknet war, so bleibt kein weiterer Zweifel, dafs das auf diesem Wege dargestellte Ozon keinen Wasserstoff enthält (1). — Bezüglich der Bildung des Ozons ergab sich, dafs dieselbe in gleicher Weise bei Temperaturen zwischen — 19° und + 95° stattfindet, oberhalb der letzteren Temperaturgrenze schwächer wird und bei 130° nur noch spurweise erfolgt. Verstärkter Druck zeigte keinen wesentlichen Einflufs, die Ozonisation nahm selbst bei doppeltem Druck nur unerheblich zu; bei schwächerem Druck nahm sie allmälig ab und sank endlich fast auf Null, wenn die Verdünnung so weit getrieben war, dafs die Electricität ohne Wider- Ozon:

(1) Dasselbe Resultat hatten übrigens schon die Versuche von de la Rive (Berzel. Jahresber. XXVI, 62); Marchand (Pogg. Ann. LXVII, 143; Pharm. Centr. 1846, 99); Fremy u. Becquerel (Jahresber. f. 1852, 302); und Baumert (Jahresber. f. 1853, 318) ergeben.

Ozon. stand überströmte. Auch bei Verstärkung der electrischen Spannung durch Vermehrung der Elemente konnte ein gewisses Maximum der Ozonisation nicht überschritten werden; sie nahm dagegen zu, wenn der Zwischenraum zwischen den beiden belegten Röhren des Ozonisationsapparates mit platinirtem Asbest ausgefüllt wurde; Chromoxyd oder Platinschwamm zeigten diese Wirkung nicht. (Die hier besprochenen Versuche wurden sowohl mit Luft als mit Sauerstoff ausgeführt und letzterer hierzu, um eine möglichst gleichförmige und leicht zu regulirende Entwickelung zu erhalten, aus einer Mischung von Eisenoxyd (3 Th.), chlors. Kali (2 Th.) und Kochsalz (2 Th.) dargestellt). — Dafs bei der Ozonisation eine Contraction stattfindet, constatirte v. Babo mittelst eines von Ihm als Differentialozonometers bezeichneten Apparates, der jedoch eine exacte Bestimmung der Gröfse derselben nicht erlaubte (vgl. S. 137 ff.). Es ergab sich hierbei, dafs ozonhaltiger Sauerstoff sich Wochenlang unzersetzt über concentrirter Schwefelsäure aufbewahren läfst. — v. Babo überzeugte sich ferner davon, dafs Sauerstoff vollständig in Ozon verwandelt werden kann, wenn dieses im Mafse seiner Bildung absorbirt wird (1). — Versuche, das Ozon durch gleichzeitige Anwendung eines Drucks von $3^1/_2$ Atmosphären und einer Kälte von — 40° zu verflüssigen, ergaben ein negatives Resultat. — Bezüglich der Frage, ob durch den electrischen Strom auch s. g. Antozon erzeugt wird, fand v. Babo, dafs der Ozongehalt sich vollkommen gleich blieb, mochte die Ozonisation durch positive oder negative oder abwechselnd durch beide bewirkt sein, was nach Seiner Ansicht die Erzeugung zweier entgegengesetzten activen Modificationen des Sauerstoffs unter diesen Umständen ausschliefst. Ozonisirte Luft zeigte keine Verminderung ihres Ozongehaltes, wenn sie durch

(1) Vgl. Jahresber. f. 1852, 303; f. 1861, 100.

eine Lösung von Uebermangansäure geleitet wurde, während eine solche sogleich eintrat, wenn die Luft vorher mit oxydirbaren Substanzen in Berührung kam, die die Bildung von Wasserstoffhyperoxyd veranlassen. Stickstofffreier ozonhaltiger Sauerstoff bildet mit Wasser weder Wasserstoffhyperoxyd noch eine Spur von Nebeln; Nebel mit den Reactionen des Antozons entstehen aber immer bei Gegenwart von Stickstoff oder oxydirbaren Substanzen. v. Babo vermuthet, daſs diese Nebel in den meisten Fällen aus Wasserstoffhyperoxyd bestehen, dessen Bildung durch Ozon ebensowohl mit tropfbarflüssigem Wasser als mit gasförmigem erfolgen könne; das Verschwinden der Nebel erklärt Er durch allmäligen Niederschlag oder durch Zersetzung des Wasserstoffhyperoxydes. Er giebt zuletzt noch an, daſs auch bei genügend langem Hindurchleiten von Ozon durch Aether Wasserstoffhyperoxyd gebildet wird und daſs die bei der Zerstörung des Ozons entstehenden Nebel in einigen Fällen kein Wasserstoffhyperoxyd enthalten; in denjenigen, welche bei energischer Zersetzung des Baryumhyperoxydes durch concentrirte Schwefelsäure auftreten, finde sich eine feste Barytverbindung, wahrscheinlich Baryumhyperoxyd. Ozon.

J. L. Soret (1) hat Seine frühere Angabe (2), wonach bei der electrolytischen Zersetzung des Wassers mit sinkender Temperatur der Ozongehalt des abgeschiedenen Sauerstoffs steigt, durch weitere Mittheilungen vervollständigt. Er erhielt, indem Er verdünnte Schwefelsäure (1 Vol. concentr. Säure und 5 Vol. Wasser) in einem Apparate zersetzte, in welchem feine Drähte von Platin-Iridiumlegirung die Electroden bildeten und worin die an beiden

(1) Compt. rend. LVI, 390; Instit. 1863, 92; N. Arch. ph. nat. XVI, 208; Phil. Mag. [4] XXV, 208; Ann. Ch. Pharm. CXXVII, 38; Pogg. Ann. CXVIII, 623; J. pr. Chem. XC, 216; Zeitschr. Chem. Pharm. 1863, 184; im Ausz. Bull. soc. chim. V, 253. — (2) Jahresber. f. 1854, 257.

Ozon. Polen auftretenden Gase gesondert gesammelt wurden, mit einer Batterie von zwölf Bunsen'schen Elementen bei der Abkühlung auf 5° bis 6° ein Verhältnifs von 1 Th. Ozon auf 100 Th. entwickelten Sauerstoffs (unter der Annahme, dafs 1 Aeq. Jod, welches beim Einleiten des Gases in Jodkaliumlösung abgeschieden wird, 1 Aeq. Ozon, als allotrope Modification des Sauerstoffs betrachtet, entspricht); der Ozongehalt stieg über zwei pC., wenn der Apparat mit einer Mischung von Eis und Kochsalz umgeben wurde. — Soret suchte zugleich zu entscheiden, ob der von Marignac (1) gegen das Ergebnifs von Baumert's Untersuchung erhobene Einwand gegründet sei. Er liefs zu diesem Zweck die positive Electrode direct in ein mit angesäuertem Wasser angefülltes Gefäfs eintauchen, in welches eine poröse Zelle gestellt war, die Kupfervitriollösung und als negative Electrode eine Kupferplatte enthielt. Der entwickelte Sauerstoff wurde durch lange, mit concentrirter Schwefelsäure gefüllte Röhren in ein Gefäfs geführt, woraus er beliebig in eine Röhre, die im Innern mit einem Hauch von wasserfreier Phosphorsäure überzogen war, oder, zur Bestimmung des Ozongehaltes, in Jodkaliumlösung geleitet werden konnte. Es ergab sich, wenn der Ozongehalt durch Glühen zerstört wurde, keine Spur von Wasser im Phosphorsäurerohr und auch ein Schwefelsäureapparat zeigte nach dem Durchleiten des geglühten Gases keine Gewichtszunahme. Wurde der angegebene Apparat durch ein Voltameter ersetzt, in welchem die Trennung der Gase durch eine poröse Scheidewand stattfand, so bildete sich nach kurzem Glühen ein Beschlag von Wasser. — Soret findet hiernach die von Marignac ausgesprochene Vermuthung, das in Baumert's Versuchen gebildete Wasser möge von diffundirtem Wasserstoff herrühren, begründet und schliefst, dafs electrolytisches Ozon kein Oxyd des Wasserstoffs ist.

(1) Jahresber. f. 1853, 313.

Das Volum des Ozons haben v. Babo und Al Claus (1) aus der Gröfse der Condensation bei der Ozonbildung zu bestimmen gesucht. Sie benutzten zu diesem Zwecke eine Ozonisationsröhre (vgl. S. 132), an deren eines Ende eine lange enge, nach Cubikmillimetern getheilte und am freien Ende hakenförmig gebogene Glasröhre rechtwinkelig angelöthet war. Bei horizontaler Lage der Ozonisationsröhre tauchte diese Glasröhre in ein Gefäfs mit concentrirter Schwefelsäure, aus welchem das austretende Gas durch ein übergestülptes Glöckchen in Jodkaliumlösung und weiter in ein Gasometer geleitet werden konnte. Die Ozonisationsröhre war an der dem Apparat zur Sauerstoffentwickelung zugekehrten Seite mit einem, reine Schwefelsäure enthaltenden, Kugelapparat verbunden und dadurch abgesperrt. Ihr Rauminhalt war genau ermittelt. Durch längeres Durchleiten von reinem und trockenem Sauerstoff wurde die Röhre gefüllt, die Zuleitung alsdann unterbrochen und das Volum des Gases nach mehrstündiger Ruhe am calibrirten Röhrchen abgelesen. Die beiden Platindrähte der Ozonisationsröhre wurden hierauf mit den Polen eines Ruhmkorff'schen Apparates verbunden, bis nach mehrstündigem Durchgang der Electricität das der Stärke des inducirten Stroms entsprechende Maximum der Condensation erreicht war; das Volum des Gases wurde dann auf's Neue bestimmt, der Inhalt des Ozonisationsapparates durch einen Strom von reinem Sauerstoff in Jodkaliumlösung getrieben und das abgeschiedene Jod nach dem Ansäuern mit Salzsäure volumetrisch bestimmt. — In der folgenden Zusammenstellung der Resultate v. Babo's und Claus' bezeichnet A das Volum des Sauerstoffs vor der Ozonisation, B das Volum nach derselben, beide in CC., auf 0° und 0,760m Druck reducirt; C die Contraction A — B;

(1) Ann. Ch. Pharm., Suppl. II, 297; im Ausz. Bull. soc. chim. VI, 341.

Ozon. D Volum des, dem ausgeschiedenen Jod entsprechenden Sauerstoffs in CC.; E Gewichtsprocente des gebildeten Ozons.

	A	B	C	D	E
1.	172,18	168,15	4,03	4,06	2,36
2.	178,6	176,16	2,44	2,60	1,48
3.	172,7	167,30	5,40	5,49	3,18
4.	172,9	169,40	3,50	3,80	2,24
5.	174,4	171,66	2,74	3,10	1,79
6.	174,5	169,80	4,70	4,47	2,65
7.	176,1	174,88	1,22	1,23	0,70
8.	176,9	172,20	4,70	4,66	2,64
9.	174,0	164,00	10,00	9,993	5,74.

Wie der Vergleich der Columnen C und D ergiebt, verkleinert sich bei der Ozonisation das Volum des Sauerstoffs gerade um so viel, als das Volum derjenigen Menge Sauerstoff beträgt, welche dem freigewordenen Jod entspricht. Das Volum des activ gewordenen Sauerstoffs verschwindet demnach bei der Ozonisation vollständig und die Contraction ist der Stärke der Ozonisation proportional. v. Babo und Claus heben noch hervor, dafs ein so hoher Ozongehalt, wie der im letzten Versuche, nur durch mehrstündige Einwirkung kräftiger Ströme erreicht werden kann. — Sie sprechen dann, an Weltzien's Ansicht (1) erinnernd, die Vermuthung aus, dafs mehrere Sauerstoffatome sich zu einem Ozonmolecül vereinigen und dafs bei der Einwirkung des Ozons auf oxydirbare Substanzen nur eines dieser Sauerstoffatome activ auftritt, und der Rest sonach mit seinem ursprünglichen Volum wieder als gewöhnlicher Sauerstoff erscheint.

Mit den voranstehenden völlig übereinstimmende Ergebnisse erhielt auch J. L. Soret (2). Als Mefsapparat

(1) Jahresber. f. 1860, 58; vgl. auch Jahresber. f. 1858, 61. — (2) Compt. rend. LVII, 604; N. Arch. ph. nat. XVIII, 65; Ann. Ch. Pharm. CXXX, 95; Pogg. Ann. CXXI, 268; Zeitschr. Chem. Pharm. 1863, 600; im Ausz. Phil. Mag. [4] XXVI, 554; Bull. soc. chim. VI, 342.

benutzte Derselbe einen 250 CC. fassenden, durch einen eingeschliffenen Stöpsel luftdicht verschliefsbaren Ballon, auf dessen Hals eine Millimeterscale aufgetragen und der genau calibrirt war. Die Füllung des Ballons und die Ablesungen geschahen über Wasser. Es ergab die Behandlung des ozonhaltigen Sauerstoffs mit Jodkaliumlösung nur unerhebliche, innerhalb der Versuchsfehler bleibende Volumverminderungen; die Zersetzung des Ozons (durch eine eingeführte, mittelst eines electrischen Stroms zum Dunkelrothglühen erhitzte Platinspirale) bewirkte dagegen eine Volumzunahme, welche fast genau übereinstimmte mit dem Volum, welches dem (gleichzeitig in einer anderen Portion des Gases bestimmten) durch Jodkalium absorbirbaren Sauerstoff im gewöhnlichen Zustand zukommen würde. — Soret giebt noch an, dafs Aetzkali in der Wärme das Ozon zerstört und eine Volumvergröfserung bewirkt. — Schliefslich spricht Er die Vermuthung aus, dafs 3 Vol. gewöhnlichen Sauerstoffs sich zur Bildung eines Ozonmolecüls auf 2 Vol. verdichten. Ozon.

E. Mulder (1) fand, dafs empfindliches Jodkaliumstärkepapier sich in der Atmosphäre einer üppig vegetirenden Salatpflanze nicht veränderte, wenn das Sonnenlicht nur die Pflanze und nicht das Papier traf. Er schliefst hieraus, dafs der von den Blättern abgeschiedene Sauerstoff gewöhnlicher ist. — A. Poey (2) beobachtete dagegen bei vergleichenden, auf Havanna ausgeführten Versuchen, dafs Jodkaliumstärkepapier, unter einem Glasgefäfse mit aromatischen Pflanzen dem intensiven Sonnenlichte ausgesetzt, selbst nach 4 tägiger Bestrahlung nicht gefärbt wurde, während sowohl im Tageslicht als bei Nacht sogleich eine starke Reaction eintrat, wenn die äufsere Luft ungehindert in das Gefäfs treten konnte; auch in

(1) Scheik. Onderz. III. deel, tweede stuk, Onderz. 160; vgl. auch Jahresber. f. 1856, 267 ff. — (2) Compt. rend. LVII, 344; Chem. Centr. 1864, 851.

Ozon. der Atmosphäre eines Rasens bläute sich das Ozonpapier nur im Freien und nicht unter einer Glasglocke. Er folgert, dafs die Ozonbildung ungehinderten Zutritt und Wechsel der Atmosphäre voraussetzt und findet es damit im Einklang, dafs in den Städten (Havanna) die Ozonreaction von etwas höheren Luftschichten gegen den Boden abnimmt, während auf dem bebauten freien Lande ein umgekehrtes Verhältnifs beobachtet wird. Poey hebt übrigens noch hervor, dafs die Bildung des Ozons (auf welche der Feuchtigkeitszustand der Atmosphäre von wesentlichem Einflufs sei) während der Nacht viel reichlicher ist als am Tage, welche Thatsache das Sonnenlicht als ursächliches Moment ausschliefse.

A. Houzeau (1) hat Sein bereits mitgetheiltes Verfahren (2) zur Nachweisung und Bestimmung des Ozons in der atmosphärischen Luft ausführlicher beschrieben. — C. Begemann (3) kam bei zahlreichen zur Bestimmung des Ozongehaltes der atmosphärischen Luft mittelst Jodkaliumstärkepapier angestellten Beobachtungen zu dem Ergebnifs, dafs dasselbe, insofern es durch sehr verschiedene Einflüsse, insbesondere durch Licht verändert wird, kein geeignetes Reagens für irgend einen bestimmten Körper oder für einen bestimmten Zustand der Atmosphäre abgiebt. Auch hält Begemann die Annahme von Ozon in der Luft überhaupt für nicht gerechtfertigt. — Auf Bemerkungen von Berigny (4) über die Zunahme der Ozonreaction in feuchter Luft können wir nur hinweisen.

E. J. Lowe (5) beobachtete bei der Zersetzung von kohlensauren Salzen durch Essigsäure und Schwefelsäure die Entstehung einer Jodkaliumstärke bläuenden Atmo-

(1) Ann. ch. phys. [3] LXVII, 466; im Ausz. Bull. soc. chim. V, 560 und VI, 14. — (2) Jahresber. f. 1857, 80. — (3) Arch. Pharm. [2] CXIII, 1. Vgl. auch Jahresber. f. 1862, 45. — (4) Compt. rend. LVII, 846; Instit. 1863, 362; Chem. Centr. 1864, 367. — (5) Lond. R. Soc. Proc. XII, 518; Phil. Mag. [4] XXVII, 229.

sphäre. Derselbe hat die verschiedenen Umstände, welche auf die Ozonreaction von Einflufs sind, und die bei ozonometrischen Bestimmungen nöthigen Cautelen besprochen und an der Stelle des üblichen Jodkaliumstärkepapiers eine pulverige Mischung von Jodkalium und Stärke mit wenig Kalk, als wesentliche Vorzüge bietend, empfohlen.— Nach Ramon de Luna (1) hat jede bei Luftzutritt stattfindende Reaction die Bildung von Ozon zur Folge. Beobachtet wurde dieselbe beim Vermischen von concentrirter Schwefelsäure mit Wasser und bei Zusatz von festem Aetzkali zu Schwefelsäure. Das durch Ozon gebläute Jodkaliumstärkepapier wird nach Demselben im Wasserstoff entfärbt. — A. Houzeau (2) konnte dagegen unter den von Luna angegebenen Bedingungen kein Ozon auffinden. Ozon.

Gorup-Besanez (3) hat im Verfolg Seiner früheren Untersuchung (4) die Einwirkung des Ozons auf organische Substanzen bei Gegenwart von freiem Alkali geprüft. Es ergab sich im Allgemeinen, dafs die Oxydation unter dem Einflufs desselben mit gesteigerter Intensität stattfindet und auch dann eintreten kann, wenn Ozon allein keine Einwirkung zeigt; bei leicht oxydirbaren Substanzen sind die Endproducte in beiden Fällen nicht dieselben. — *Harnsäure* zerfällt in Harnstoff, Ammoniak, Oxalsäure und Kohlensäure; Allantoïn konnte nicht nachgewiesen werden.— *Harnstoff* liefert Kohlensäure und Ammoniak. — *Leucin* zeigt zuerst schwache Ammoniakentwickelung und den Geruch nach Valeraldehyd; die Flüssigkeit giebt in dieser ersten Periode beim Uebersättigen mit einer Säure den Geruch nach Cyansäure, später nur noch Kohlensäure; sie enthält nach beendigter Einwirkung Spuren von Amyläthern (durch den Geruch erschlossen) und neben Butter-

(1) Ann. ch. phys. [3] LXVIII, 182; Chem. News VIII, 39. — (2) Bull. soc. chim. VI, 15. — (3) Ann. Ch. Pharm. CXXV, 207; Chem. Centr. 1863, 478; im Ausz. Bull. soc. chim. V, 420. — (4) Jahresber. f. 1858, 63.

Ozon. säure wahrscheinlich Ameisensäure, vielleicht auch Propionsäure. — *Traubenzucker* und *Rohrzucker* werden (letzterer nur schwierig und langsam) schon bei Gegenwart von kohlens. Natron vollständig oxydirt : Kohlensäure und Ameisensäure waren die einzigen Producte. — *Glycerin* giebt Kohlensäure, Ameisensäure und Propionsäure, vielleicht auch geringe Mengen von Acroleïn. — *Flüchtige Säuren* aus der Fettsäurereihe werden bei genügender Einwirkung (nach der Menge der angewandten Substanz sind hierzu 3 bis 5 Wochen erforderlich) völlig oxydirt. Ameisensäure liefert hierbei nur Kohlensäure; die höheren Glieder neben Kohlensäure auch mehr oder weniger Ameisensäure. — *Feste Fettsäuren* (Palmitinsäure und Stearinsäure wurden untersucht) werden nur schwierig angegriffen und (wie es scheint ohne vorläufige Verwandlung in niedere Glieder) in Kohlensäure übergeführt. — Bei der Einwirkung des Ozons auf eine Mischung von *Oleïn* und Kalilauge wird das Glycerin zuerst unter Bildung von Acroleïn und flüchtigen Fettsäuren zerstört; die hierdurch freigewordene Palmitin- und Oelsäure treten an das Alkali und werden langsam weiter verändert. — *Benzoësäure*, *Bernsteinsäure* und *Oxalsäure* werden (die letzteren sehr schwierig) vollständig oxydirt : in der rückständigen Flüssigkeit konnte nur Kohlensäure nachgewiesen werden; auch bei *Citronensäure* ergab sich Kohlensäure (neben Oxalsäure) als Endproduct. — Auf *Hippursäure* ist die Einwirkung langsam und unvollständig; es treten die Oxydationsproducte der Benzoësäure und Essigsäure auf; in welche Verbindungsform der Stickstoff übergeht, liefs sich nicht ermitteln, Ammoniak wird jedoch dabei nicht frei. — Ein Gemenge von *glycochols.* und *taurochols. Natron* (gereinigte Galle) zeigt ein ähnliches Verhalten wie die Alkalisalze der fetten Säuren; während die Hauptmasse der Gallensäuren unverändert bleibt, unterliegen fortwährend kleine Antheile ohne Bildung von Zwischenproducten einer vollständigen Verbrennung zu Kohlensäure, Schwe-

felsäure und Wasser. Auch hier konnte die Ausscheidungsform des Stickstoffs nicht erkannt werden. — *Salicin* liefert nur Kohlensäure und nicht salicylige oder Salicylsäure. — *Glutin* (französische Gelatine) wird in einen nicht klebrigen, nicht coagulirbaren, in der wässerigen Lösung durch Mineralsäuren, Essigsäure, Gerbsäure, Chlorwasser, Eisenchlorid und Quecksilberchlorid nicht fällbaren, durch Alaun und Kupfervitriol reichlich fällbaren Körper verwandelt. Die wässerige Lösung desselben hinterläfst beim Verdampfen einen extractartigen Rückstand, der beim Erhitzen unter Horngeruch verbrennt. — Eine mit Aetzkali versetzte *Albumin*lösung zeigt im Wesentlichen die früher beschriebenen Erscheinungen. — Gorup-Besanez erörtert noch, wie wegen der Unmöglichkeit, alle Zersetzungsproducte zu erfassen und zu untersuchen, das gewonnene Bild der Oxydationsprocesse nur ein unvollständiges sein kann, wie aber nichtsdestoweniger der allgemeine Gesichtspunkt sich ergiebt, dafs die bei Gegenwart von Alkali durch Ozon bewirkten Veränderungen in den meisten Fällen unter den Begriff der Verwesung fallen. (Vgl. auch bei Thierchemie.) Ozon.

H. Osann (1) fand bei erneuten Versuchen über Ozonwasserstoff Seine früheren Beobachtungen (2) bestätigt. Wasserstoff.

Bertin (3) hat durch optische Beobachtungen bestätigt, dafs das Eis aus optisch-einaxigen, positiven (rhomboëdrischen) Krystallen besteht, deren krystallographische Hauptaxen sämmtlich senkrecht gegen den Wasserspiegel gerichtet sind. Wasser.

Ueber die Zersetzung des Wassers durch hohe Temperatur siehe S. 27 ff..

Schönbein (4) hat beobachtet, dafs verdünnte Lösungen von Wasserstoffhyperoxyd in der Siedehitze nur Wasserstoffhyperoxyd.

(1) Würzburger naturwissenschaftl. Zeitschr. IV, 7, 19. — (2) Jahresber. f. 1858, 64; f. 1859, 66. — (3) Instit. 1863, 197; Ann. ch. phys. [3] LXIX, 95; [4] I, 240. — (4) J. pr. Chem. LXXXIX, 14; im Ausz. Bull. soc. chim. V, 547.

Wasserstoffhyperoxyd. sehr allmälig zersetzt werden und dafs, hiermit im Einklang, die Bildung des Wasserstoffhyperoxydes in Folge von Oxydationsprocessen, allerdings nur in kleinen Mengen, auch bei 100° stattfinden kann. In der That wurde beim Schütteln von Phosphor, Bleiamalgam, amalgamirtem Zink oder Cadmiumspähnen mit heifsem Wasser und Luft, beim Schütteln von heifser alkalischer Gerbsäurelösung und von Indigküpe, sowie von heifsem Wasser, dem Kupferfeile und wenig schweflige Säure zugesetzt war, mit Luft stets Wasserstoffhyperoxyd als eines der Producte der Reaction aufgefunden; selbst bei der langsamen Verbrennung des Aethers (die bei 140° eingeleitet wird) entsteht dasselbe in nachweisbarer Menge. Schönbein knüpft an diese Beobachtung Betrachtungen über langsame Oxydation bei Gegenwart von Wasser, deren wesentliche Ursache Er in der Polarisation des gewöhnlichen Sauerstoffs findet, welche die gleichzeitige Bildung von Wasserstoffhyperoxyd und von Ozon erklärt. Er erörtert, dafs nur verdampfbare organische und unorganische Substanzen freies Ozon bilden können und behält Sich die weitere Besprechung der Fälle vor, in welchen weder Wasserstoffhyperoxyd noch Ozon zur Wahrnehmung kömmt.

Nach G. Meifsner (1) wirkt eine völlig neutrale Lösung von reinem Wasserstoffhyperoxyd auf Jodkalium nicht ein. Die von Schönbein angegebene Reaction (2) (Zusatz von schwefels. Eisenoxydul zu der mit Jodkaliumstärkekleister versetzten neutralen Flüssigkeit) wird nur dann sicher erhalten, wenn man sehr kleine Mengen von Eisensalz anwendet, bei gröfseren wird sie schwächer oder bleibt völlig aus. Meifsner erklärt dieses Verhalten durch die Annahme, dafs das Eisenoxydulsalz das Wasserstoffhyperoxyd zerlege und, indem es selbst in Oxydsalz übergehe, einen Theil des Sauerstoffs auf das Jodkalium

(1) In der S. 126 angef. Schrift, 76-86. — (2) Jahresber. f. 1859, 68.

übertrage; in gröfserer Menge angewandt nehme es den Sauerstoff ausschliefslich für sich in Anspruch. Eine völlig neutrale Lösung von Wasserstoffhyperoxyd wird nach Meifsner auch durch eine angesäuerte Lösung von Jodkaliumstärkekleister gebläut; ebenso tritt Bläuung ein wenn der neutralen Mischung der beiden Substanzen wenig Säure zugesetzt wird, nicht aber dann, wenn die Lösung des Wasserstoffhyperoxydes zuerst angesäuert wurde. Doch hält Meifsner zur Nachweisung kleiner Mengen von Wasserstoffhyperoxyd Schönbein's Methode für die empfindlichere und zuverlässigere.

Zur Darstellung von reiner Kohlensäure empfiehlt H. Reinsch (1), den Kalkstein oder Dolomit vorläufig schwach zu glühen, so dafs nur die bituminösen Bestandtheile zerstört werden. Kohlenstoff. Kohlensäure.

Ueber das Zerfallen der Kohlensäure in hoher Temperatur siehe S. 27 ff.

Naunheim (2) hat Seine Erfahrungen bezüglich der Darstellung der officinellen Phosphorsäure aus Phosphor und Salpetersäure mitgetheilt. Phosphor. Phosphorsäure.

H. Sainte-Claire Deville und H. Caron (3) haben die Ergebnisse Ihrer Untersuchungen über die künstliche Nachbildung von Mineralien, welche phosphors. Salze und Chlor- oder Fluormetall enthalten, und worüber bereits berichtet wurde (4), ausführlicher veröffentlicht. Aufser den dort angeführten, dem Apatit entsprechenden Verbindungen wurden noch die beiden folgenden erhalten:



$$3\left(3\,{}^{Mn}_{Fe}O,\ PO_5\right) + {}^{Fe}_{Mn}Cl \quad \text{und} \quad 3\,(3\,MnO,\ PO_5) + MnCl.$$

Bezüglich der krystallographischen Beschreibung der dem Wagnerit entsprechenden Verbindungen ist der mineralogische Theil dieses Berichtes zu vergleichen. — Bei

(1) N. Jahrb. Pharm. XIX, 87; Russ. Zeitschr. Pharm. II, 486. — (2) Vierteljahrsschr. pr. Pharm. XII, 49. — (3) Ann. ch. phys. [3] LXVII, 443; Chem. Centr. 1864, 145. — (4) Jahresber. f. 1858, 72.

der Wiederholung des von Daubrée (1) ausgeführten Versuchs (Einwirkung von Phosphorsuperchlorid auf glühenden Kalk) erhielten Deville und Caron ein Product, welches außer Apatit, der in sehr kleinen Krystallen erkennbar war, noch ein anderes Mineral einschloß, für welches die Bestimmung des Chlorgehaltes der ganzen ausgewaschenen Masse die Zusammensetzung des Kalkwagnerits (3 CaO, PO_5 + CaCl) ergab. Da Kalkwagnerit in der Natur nicht vorkömmt, so halten Deville und Caron die von Daubrée gegebene Erklärung der Bildungsweise des Apatits, welche überdies noch die Einwirkung von Fluorphosphor voraussetzen müßte, nicht für annehmbar und sind eher geneigt, die Entstehung dieses Minerals aus der Einwirkung von Chlor- und Fluorwasserstoff auf ein Gemenge von phosphors. Kalk und Fluorcalcium abzuleiten.

Schwefel. H. Berthelot (2) fand, daß die von Geitner (3) beim Erhitzen der wässerigen Lösung der schwefligen Säure beobachtete Zerlegung derselben in Schwefel und Schwefelsäure auch unterhalb 200°, z. B. durch 64stündiges Erhitzen auf 160° bis 180°, gelingt, wobei jedoch ein Theil der schwefligen Säure (die angewandte Lösung enthielt 20 Vol. Gas) unzersetzt blieb. Der abgeschiedene Schwefel zerfiel bei der Behandlung mit Schwefelkohlenstoff in eine unlösliche Hülle und einen die Hauptmasse bildenden löslichen Kern. Da der unlösliche Schwefel beim langsamen Erkalten von 160° bis zur gewöhnlichen Temperatur wieder völlig in krystallinischen übergeht, so hat Berthelot die in diesem Versuche wirksamen Bedingungen für die Bildung der unlöslichen Modification näher untersucht und gefunden, daß dieselbe von der Einwirkung der freien schwefligen Säure auf den geschmol-

(1) Jahresber. f. 1851, 16. — (2) Instit. 1868, 108; Ann. ch. phys. [4] I, 392. — (3) Jahresber. f. 1862, 59.

Schwefel.

zenen Schwefel abhängig ist. Bei gewöhnlicher Temperatur und selbst bei 100° verändert schweflige Säure den krystallinischen Schwefel nicht nur nicht, sondern wandelt vielmehr, obgleich sehr langsam, den unlöslichen Schwefel wieder in löslichen um, wie dies auch beim Erhitzen des unlöslichen Schwefels mit reinem Wasser auf 115° geschieht. Die Einwirkung der schwefligen Säure stimmt hiernach mit der der Salpetersäure überein, beschränkt sich jedoch auf die unmittelbar berührte Schicht; concentrirte oder verdünnte Schwefelsäure zeigt diese Wirkung nicht. — Die vesiculare Structur der Schwefelblumen erklärt sich nach Berthelot zum Theil durch die rasche Abkühlung des Dampfes, zum Theil durch die Atmosphäre von schwefliger Säure, welche die äufsere Hülle in der angegebenen Weise modificirt. — Als allgemeines Ergebnifs Seiner Untersuchungen (1) spricht Berthelot noch aus, dafs Schwefel, der aus einer Lösung oder aus der Dampfform bei Gegenwart von schwefliger Säure abgeschieden wird, immer theilweise in die unlösliche Modification übergeht, während er völlig löslich und krystallisirbar ist, wenn die Abscheidung in einer Atmosphäre von Schwefelwasserstoff erfolgt.

Nach J. de Girard (2) nimmt eine verdünnte Lösung von pyrophosphors. Natron beim Kochen mit gewaschenen Schwefelblumen schnell eine rothbraune Farbe an, welche bei fortgesetztem Erhitzen unter reichlicher Entwickelung von Schwefelwasserstoff wieder verschwindet. Die rückständige Flüssigkeit enthält gewöhnliche Phosphorsäure und unterschwefligs. Natron. — Eine Lösung von Einfach-Schwefelnatrium giebt, mit Schwefel zum Sieden erhitzt, ebenfalls nur vorübergehend Mehrfach-Schwefelmetall und hinterläfst reines unterschwefligs. Natron; auch

(1) Vgl. Jahresber. f. 1857, 109. — (2) Compt. rend. LVI, 797; Instit. 1863, 187; im Ausz. J. pr. Chem. XC, 51; Chem. Centr. 1863, 518; Bull. soc. chim. V, 498.

Schwefel. eine siedende Lösung von Einfach-Schwefelnatrium giebt Schwefelwasserstoff aus. Da Girard weiter fand, dafs reiner Schwefel beim Kochen mit Wasser reichlich Schwefelwasserstoff entwickelt, so hält Derselbe die Zersetzbarkeit des Wassers bei 100° durch Schwefel wie durch alkalische Schwefelmetalle für bewiesen. — E. Gripon (1) ist durch diese Angaben veranlafst worden, das Ergebnifs früherer von Ihm ausgeführter Versuche mitzutheilen, nach welchen ein Gemenge von Wasser- und Schwefeldampf, durch eine rothglühende Röhre von Steingut geleitet, spurweise Schwefelwasserstoff erzeugt (2). Durch eine angefügte Gasleitungsröhre entweiche jedoch kein Gas und in dem verdichteten Destillate finde sich Pentathionsäure.

A. Gélis (3) hat daran erinnert, dafs die Zersetzung des Wassers durch Schwefel bei Gegenwart alkalischer Schwefelmetalle von Ihm und Fordos gemeinschaftlich (4) schon 1846 beschrieben worden ist, und dafs Ihre Versuche die Nichtzersetzbarkeit des siedenden Wassers durch reinen Schwefel ergeben hatten. Bei einer nochmaligen Prüfung des letzteren Punktes fand Gélis, dafs eine spurweise Bildung von Schwefelwasserstoff allerdings stattfinden kann (100 Grm. gepulverter Stangenschwefel gaben bei 7stündigem Kochen mit 1500 Grm. Wasser eine Menge von Schwefelwasserstoff, welche nicht ganz 1 Milligrm. zersetzten Wassers entsprach; bei weiterem Kochen zeigte sich keine Einwirkung mehr), dafs aber nicht aller Schwefel eine Entwickelung von Schwefelwasserstoff veranlafst und dafs derselbe durch Behandlung mit gewissen Agentien (Jod, mangans. Kali) und geeignetes Auswaschen diese Eigenschaft immer verliert. Auch beim Erhitzen von Schwefel und Wasser unter höherem Druck (bei 150° bis 190°)

(1) Compt. rend. LVI, 1137; Chem. Centr. 1863, 515. — (2) Vgl. Jahresber. f. 1852, 321; f. 1861, 121. — (3) Compt. rend. LVI, 1014; im Ausz. Bull. soc. chim. V, 489; Chem. Centr. 1863, 514. — (4) Ann. ch. phys. [3] XVIII, 86 ff.; Pharm. Centr. 1846, 794.

wurde in vier Versuchen nur einmal Schwefelwasserstoff gebildet. Gélis hält hiernach die Erscheinung für abhängig von der Anwesenheit fremder Körper, bezüglich deren Er nur Vermuthungen ausspricht.

Unterschweflige Säure.

F. A. Flückiger (1) hat in gewöhnlichen Schwefelblumen einen geringen Gehalt an unterschwefliger Säure beobachtet, die durch Waschen mit Wasser nur schwierig vollständig ausgezogen werden kann; auch in ausgewaschenem Schwefel, der keine saure Reaction mehr zeigte, ferner in gefälltem, aus Schwefelkohlenstoff umkrystallisirtem und selbst in Stangenschwefel fand Er dieselbe spurweise auf. Versuche über ihre Bildungsweise, zu welchen Flückiger hierdurch veranlafst worden ist, ergaben Ihm, dafs sie weder bei der Oxydation des Schwefels durch Ozon oder Chlorwasser, noch bei der Verbrennung desselben entsteht, dafs sie dagegen in kleiner Menge (vielleicht neben Pentathionsäure) bei der Einwirkung von wässeriger schwefliger Säure auf reinen Schwefel gebildet wird, und zwar schon bei gewöhnlicher Temperatur, leichter aber, wenn die Einwirkung in einer zugeschmolzenen Glasröhre während mehrerer Tage bei 80° bis 90° stattfindet. Auch als ein Gemenge von feinzertheiltem Cadmium, Schwefelcadmium und Schwefel mit absolutem Alkohol übergossen und mit schwefliger Säure behandelt, dann nach dem Abdunsten der schwefligen Säure Schwefelwasserstoff in das Filtrat eingeleitet und der Ueberschufs desselben entfernt wurde, zeigte die Flüssigkeit während längerer Zeit (5 Monate) die Reaction der unterschwefligen Säure, wodurch H. Rose's (2) Angabe bezüglich der Beständigkeit derselben in verdünnten Lösungen bestätigt ist. Flückiger schlofs übrigens auf die Anwesenheit der unterschwefligen Säure überall dann, wenn das wässerige

(1) Vierteljahrsschr. pr. Pharm. XII, 322; Chem. Centr. 1863, 518; J. pharm. [3] XLV, 453. — (2) Ausführl. Handbuch d. analyt. Chemie I, 464.

Filtrat nach dem Verdunsten vorhandener schwefliger Säure mit Ammoniak übersättigt und auf ein kleines Volum eingeengt mit Silberlösung einen weifsen, sich allmälig schwärzenden Niederschlag gab.

Poly-thionsäuren. G. Chancel und E. Diacon (1) haben die Polythionsäuren einer neuen Untersuchung unterworfen und über Bildungsweisen und Verhalten einiger derselben vorläufig Folgendes mitgetheilt. — *Trithions. Kali* wird nach Ihnen (2) erhalten, indem man 2 Th. Kali in saures schwefligs. Salz und 1 Th. in Einfach-Schwefelkalium verwandelt und erstere Lösung rasch unter Umrühren in die Schwefelkaliumlösung eingiefst; es scheidet sich dabei kein Schwefel ab. Man sättigt die Mischung mit schwefliger Säure, verdampft rasch in dünnen Schichten und löst das ausgeschiedene Salz unter Zusatz von wenig Alkohol in Wasser von 60°. Die filtrirte Lösung giebt beim Erkalten prismatische Krystalle des Salzes, dessen Bildung die Gleichung $KS + 2(KO, 2SO_2) + 4SO_2 = 3(KO, S_3O_5)$ erklärt. Durch Einfach-Schwefelkalium geht es, ohne Abscheidung von Schwefel, in unterschwefligs. Salz über : $KO, S_3O_5 + KS = 2(KO, S_2O_2)$. — Reines *tetrathions. Kupferoxydul* entsteht bei der Einwirkung von unterschwefligs. Baryt auf schwefels. Kupfer; es zersetzt sich leicht schon in der Kälte, schneller beim Erwärmen in Schwefelkupfer und Schwefelsäure ($Cu_2O, S_4O_5 = 2CuS + 2SO_3$). Tetrathionsäure wird ferner bei vorsichtigem Zusatz von Schwefelsäure zu einem in Wasser suspendirten Gemenge von unterschwefligs. (Blei- oder Baryt-) Salz und Baryum- oder Bleihyperoxyd gebildet, nach der Gleichung : $2(PbO, S_2O_2) + PbO_2 + 2SO_3 = PbO, S_4O_5 + 2(PbO, SO_3)$; ferner bei der Einwirkung von

(1) Compt. rend. LVI, 710; N. Arch. ph. nat. XVII, 130; J. pr. Chem. XC, 55; Zeitschr. Chem. Pharm. 1863, 316; Chem. News VIII, 100; Bull. soc. chim. V, 449. — (2) Langlois hatte ein ganz ähnliches Verfahren angegeben; vgl. Handwörterbuch d. Chemie VII, 628.

Bleihyperoxyd auf eine heifse Lösung von Pentathionsäure. Als characteristisch für die Tetrathionsäure führen Chancel und Diacon aufser dem bekannten Verhalten derselben noch an, dafs sie durch Einfach-Schwefelkalium unter Abscheidung von Schwefel in unterschwefligs. Salz übergehe ($KO, S_4O_5 + KS = 2(KO, S_2O_2) + S$) und dafs die freie Säure durch Bleihyperoxyd nicht wie die Pentathionsäure verändert werde. — Die auf *Pentathionsäure* bezüglichen Angaben von Chancel und Diacon enthalten fast nur Bekanntes. Durch Bleihyperoxyd wird die freie Säure gerade auf in Tetrathionsäure verwandelt, nach der Gleichung : $4 S_5O_5 + 5 PbO_2 = 5(PbO, S_4O_5)$.

Schweflige Säure.

Schönbein (1) hat beobachtet, dafs schweflige Säure in ähnlicher Weise wie auf freien Sauerstoff auch auf solche Verbindungen erregend wirkt, welche beweglichen Sauerstoff enthalten. Eisenchlorid und Eisenoxydsalze überhaupt oxydiren (entfärben) eine verdünnte Indigolösung nur langsam und bei Gegenwart von freier Salzsäure fast nicht; auch verdünnte Lösungen von Chlorsäure, Chromsäure und ganz reiner Salpetersäure, sowie die Salze dieser Säuren entfärben die Indigolösung nicht bei gewöhnlicher Temperatur. Alle diese Substanzen zeigen dagegen eine sehr rasche oxydirende Wirkung, wenn ihrer Lösung eine kleine Menge schwefliger Säure zugesetzt wird, welche selbstverständlich ihrerseits, soferne sie gleichzeitig in Schwefelsäure übergeht, an der Oxydation des Indigo's nicht direct betheiligt ist. Gegenwart von freier Salzsäure hebt diese Wirkung der schwefligen Säure zum gröfsten Theil wieder auf.

Schwefelsäure.

Bei einer Prüfung der Methoden zur Reinigung arsenhaltiger Schwefelsäure haben Buignet und Bussy (2) die Beobachtung gemacht, dafs dieselbe das Arsen zuweilen als

(1) J. pr. Chem. LXXXIX, 1; im Ausz. Bull. soc. chim. V, 450. — (2) J. pharm. [3] XLIV, 177; Chem. News IX, 78.

Schwefelsäure.

arsenige Säure, zuweilen als Arsensäure enthält, je nachdem bei der Darstellung ein Ueberschufs von schwefliger Säure angewandt oder vermieden worden ist. Da der Versuch ergab, dafs die Arsensäure bei der Destillation vollständig im Rückstand bleibt, so empfehlen Buignet und Bussy die zu reinigende Säure, wenn dieselbe bei der Prüfung mit schwefels. Eisenoxydul oder Narcotin einen Gehalt an Oxyden des Stickstoffs zeigt (in welchem Falle alles Arsen als Arsensäure vorhanden sei), unter Zusatz einiger Tausendtel von schwefels. Ammoniak zu rectificiren. Sind Oxyde des Stickstoffs nicht nachweisbar (das Arsen sei dann als arsenige Säure zugegen), so ist die Säure vorläufig mit einer kleinen Menge Salpetersäure zu kochen und dann wie angegeben zu behandeln. — So gereinigt giebt dieselbe im Marsh'schen Apparat keine Spur einer Reaction. Nach Buchner's (1) Verfahren konnten Buignet und Bussy den Arsengehalt nicht vollständig beseitigen. — A. Buchner (2) hat bestätigt, dafs arsensäurehaltige Schwefelsäure nach Seinem Verfahren nicht gereinigt werden kann. Zur Reduction und Elimination der Arsensäure genügt es jedoch nach Ihm, die Schwefelsäure entweder vor dem Einleiten des salzs. Gases mit einigen Stückchen Kohle zu erhitzen, oder auch nur die Kohle während der Behandlung mit Salzsäure zuzusetzen. Die zurückbleibende Säure ist, ohne dafs man sie zu destilliren hätte, völlig arsenfrei. — Blondlot (3) befürchtet, dafs durch die Einwirkung des schwefels. Ammoniaks nach Buignet und Bussy's Verfahren arsenige Säure regenerirt werden könne; Er hält defshalb das Manganhyperoxyd zur Oxydation dieser letzteren für besser geeignet und empfiehlt, die concentrirte Säure in einer Porcellanschale mit grobpulverigem Braunstein (4-5 Grm.

(1) Jahresber. f. 1855, 309. — (2) Ann. Ch. Pharm. CXXX, 249. — (3) Compt. rend. LVIII, 769; Chem. News IX, 225.

auf 1 Kil. Säure) zum Sieden zu erhitzen, unter beständigem Umrühren einige Zeit darin zu unterhalten, und die wieder erkaltete Mischung zu destilliren. So behandelte Säure gab, auch wenn sie bis zur Trockne destillirt wurde, ein völlig arsenfreies Destillat.

Nach R. Weber (1) bildet sich ein nach der Formel $SeO_2 + HO$ zusammengesetztes Hydrat der selenigen Säure beim Auflösen der trockenen Säure in etwa $^1/_5$ ihres Gewichts heifsen Wassers. Beim Erkalten scheiden sich wasserhelle Krystalle ab, welche leicht Wasser anziehen und an trockener Luft verwittern. Selen. Selenige Säure.

Nach G. Meifsner (2) hindern die Alkalisalze organischer Säuren (Essigsäure, Oxalsäure, Milchsäure) die Abscheidung von Jod aus Jodkalium durch Oxydationsmittel (salpetrigs. oder jods. Kali mit verdünnten Säuren). Salze unorganischer Säuren zeigen dieses Verhalten nicht. Jod.

F. Sestini (3) hat Versuche über die Zusammensetzung des durch Schmelzen erhaltenen (officinellen) Jodschwefels mitgetheilt. Er fand, dafs Gemenge von Schwefel und Jod, wenn sie nur wenig über die Temperatur des anfangenden Schmelzens erhitzt werden, neben der geschmolzenen Verbindung eine feste geben und dafs diese beiden Verbindungen in ihrer Zusammensetzung abweichen. Eine Mischung von 1 Th. Schwefel und 4 Th. Jod beginnt bei 66° zu schmelzen; das Product enthält im geschmolzenen Antheil 27,0-31,3 pC. Schwefel und 71,9-68,7 pC. Jod; im nicht geschmolzenen Antheil 10,1-11,4 pC. Schwefel und 89,9-88,6 pC. Jod. Durch stärkeres Erhitzen völlig verflüssigt, geben die Mischungen bei der Abkühlung ebenfalls zwei verschiedene Verbin- Jodschwefel.

(1) Pogg. Ann. CXVIII, 479; Berl. Acad. Ber. 1863, 94; Chem. Centr. 1863, 575; Zeitschr. Chem. Pharm. 1864, 219; Instit. 1863, 280; Bull. soc. chim. V, 445. — (2) In der S. 126 angef. Schrift, 244. — (3) Rép. chim. appliquée V, 401; vgl. auch Jahresber. f. 1860, 94; f. 1861, 187 ff.

dungen, von welchen die specifisch leichtere die an Schwefel reichere ist. — Sestini kömmt hiernach zu dem Schlufs, dafs durch bloſse Schmelzung homogene und constant zusammengesetzte Verbindungen von Schwefel und Jod nicht erhalten werden können und dafs die Verbindungen dieser beiden Elemente, wie die des Schwefels mit Phosphor, als den Metalllegirungen ähnliche Metalloïdlegirungen zu betrachten sind.

Brom. Ueberbromsäure. Nach H. Kämmerer (1) wird Ueberchlorsäure durch Einwirkung von Jod und Brom unter Entwickelung von Chlor zersetzt, wobei im ersten Falle Ueberjodsäure, im andern die bisher nicht bekannte, der Ueberchlor- und Ueberjodsäure analog zusammengesetzte Ueberbromsäure entsteht. Bezüglich dieser neuen Verbindung theilt Kämmerer vorläufig mit, dafs ihre Lösung auf dem Wasserbade zu einer farblosen öligen Flüssigkeit concentrirt werden kann und ebenso wie Ueberchlor- und Ueberjodsäure weder durch Salzsäure, noch durch schwefflige Säure oder Schwefelwasserstoff zersetzt wird. Da sie auch, in sehr geringen Mengen, im Destillate der wässerigen Bromsäure enthalten zu sein scheint, so ist sie wohl theilweise unzersetzt flüchtig. Ueberbroms. Kali, durch Vermischen der concentrirten Lösung der Säure mit Kalilauge oder Chlorkaliumlösung als grofskrystallinischer Niederschlag erhalten, ist löslicher in Wasser als überchlors., aber weniger löslich als chlors. Kali. Das Baryt- und das Bleisalz sind weifse grobkörnige, selbst in siedendem Wasser nur wenig lösliche Niederschläge. Das Silber-

(1) J. pr. Chem. XC, 190; J. pharm. [3] XXXXV, 106; Chem. News IX, 205; sehr gekürzt in N. Arch. ph. nat. XIX, 142; Bull. soc. chim. VI, 129. Kämmerer macht auf einen sinnstörenden Druckfehler in Seiner früheren Mittheilung (J. pr. Chem. LXXXV, 453; Jahresber. f. 1862, 75) aufmerksam. Reine Bromsäure wird durch Einleiten, nicht von Chlor, wie dort angegeben, sondern von unterchloriger Säure in wässeriges Brom erhalten.

salz wird von kaltem Wasser nur wenig, von heifsem in reichlicher Menge aufgenommen und krystallisirt aus dieser Lösung beim Erkalten in stark lichtbrechenden Nadeln.

Brommetalle. F. Klein (1) hat über die Darstellung von Bromcalcium, Brommagnesium und Bromlithium nach dem von Liebig (2) für Jodmetalle beschriebenen Verfahren Mittheilung gemacht. Bromkalium erhielt Derselbe, den Angaben Mich. Pettenkofer's (3) für Jodkalium folgend, durch Zersetzung von Bromcalcium (aus 12,5 Th. Brom und 1 Th. Phosphor durch schwaches Uebersättigen der wässerigen Lösung mit Kalkhydrat erhalten) mit schwefels. Kali (13 Th.), Stehenlassen der Mischung während zwölf Stunden, Verdampfen des Filtrates und der Waschwasser, Zusatz von kohlens. Kali so lange Trübung erfolgte und weiteres Verdampfen zum Krystallisiren. Die Angabe, dafs das so dargestellte Bromkalium noch gypshaltig gewesen sei, beruht wohl auf einem Irrthum.

Bromkohlensäure. Die Existenz der dem Phosgen entsprechenden Verbindung $C_2O_2Br_2$ hat J. Schiel (4) durch folgenden Versuch festgestellt. Ein etwa $1^1/_2$ Liter fassender Ballon wurde, nachdem ein, trockenes Brom enthaltendes, Glaskügelchen mit zugeschmolzener Spitze eingeführt worden, mit reinem trockenem Kohlenoxydgas gefüllt und an einer vorher ausgezogenen Stelle des Halses zugeschmolzen. Die Menge des Broms war ausreichend, um nicht ganz die Hälfte des Kohlenoxyds in die erwartete Verbindung überzuführen. Das Kügelchen wurde durch Schütteln zertrümmert und der fast undurchsichtig erscheinende Ballon der Einwirkung des directen Sonnenlichtes ausge-

(1) Ann. Ch. Pharm. CXXVIII, 237; Dingl. pol. J. CLXX, 440; Chem. News IX, 195; Russ. Zeitschr. Pharm. II, 444; kurze Notiz in Bull. soc. chim. VI, 269; Chem. Centr. 1864, 277; J. pharm. [3] XLV, 111. — (2) Jahresber. f. 1862, 69. — (3) Jahresber. f. 1862, 70. — (4) Ann. Ch. Pharm., Suppl. II, 311; Bull. soc. chim. VI, 346.

setzt. Nach einiger Zeit war die Färbung fast verschwunden (doch erschien auch nach sehr langer Lichtwirkung das Gas in dünnen Schichten gelblich, in dickeren röthlich gefärbt); beim Oeffnen der Spitze unter Kalilauge wurden die Zersetzungsproducte der Bromkohlensäure (Bromwasserstoff und Kohlensäure) rasch absorbirt, das rückständige, nur etwa die Hälfte des Ballons füllende Gas ergab sich als Kohlenoxyd.

Chlor. Chlorbrom. Schönbein (1) hat Seine im Berichte für 1862, S. 65 bereits besprochenen Beobachtungen über einige eigenthümliche Verhältnisse des Chlors, Broms und Jods ausführlicher dargelegt und über das Verhalten einer wässerigen Lösung von Chlorbrom Folgendes mitgetheilt (2). — Setzt man der hellgelben Mischung von gleichen Volumen gesättigten Chlorwassers und einer stark braunroth gefärbten wässerigen Bromlösung (1 pC. Brom enthaltend) oxydirbare Substanzen zu, so färbt sie sich zuerst wieder braunroth und wird bei weiterem Zusatz jener Substanzen vollkommen farblos. Es zeigen diese Wirkung feinzertheilter Schwefel oder Phosphor, Zink- oder Eisenfeile, Eisen- und Zinnoxydulsalze, Stickoxyd, Untersalpetersäure, schweflige, unterphosphorige, phosphorige und arsenige Säure, Oxalsäure und Ameisensäure, Wasserstoffhyperoxyd und Ammoniak. Selbstverständlich geht hierbei das Chlor in Chlorwasserstoff und wenn die Menge der zugesetzten reducirenden Substanzen genügt, auch das Brom in Bromwasserstoff über. Nur Oxalsäure macht, insofern sie wohl durch Chlor, nicht aber durch Brom oxydirt wird, eine Ausnahme : sie färbt auch in grofsem Ueberschufs die Mischung nur braun. Wasserstoffhyperoxyd zerfällt in gewöhnlichen Sauerstoff und Wasserstoff, der an die Haloïde tritt. — Schüttelt man die hellgelbe Chlorbromlösung

(1) Ann. Ch. Pharm., Suppl. II, 211; J. pr. Chem. LXXXVIII, 469; im Ausz. J. pharm. [3] XLIV, 83; Bull. soc. chim. V, 449. — (2) J. pr. Chem. LXXXVIII, 483; sehr gekürzt in Bull. soc. chim. V, 448.

mit Aether, so nimmt dieser das Chlorbrom auf und zeigt nun seinerseits gleichfalls das angegebene Verhalten. — Die Nachweisung des Broms neben freiem Chlor gelingt demnach leicht durch vorsichtigen Zusatz eines Reductionsmittels.

Chlor. Wie Fresenius (1) mittheilt, hat A. Haarhaus bei Versuchen über das Verhalten des Chlors zu überschüssigem wässerigem Ammoniak die Beobachtung Schönbein's (2), wonach ein kleiner Theil des Chlors in Chlorsäure verwandelt wird, bestätigt gefunden. Eine Mischung von Chlorwasser mit überschüssiger Ammoniakflüssigkeit enthielt nach mehrstündiger Digestion nur 98,6 pC. des ursprünglich vorhandenen freien Chlors in der durch Silberlösung fällbaren Form.

Chlors. Kali. E. Wiederhold hatte in einer früheren (3), auf die Zersetzung des chlors. Kalis durch katalytische Körper bezüglichen Mittheilung die Erniedrigung der Zersetzungstemperatur unter dem Einflufs derselben erörtert. In einer weiteren Notiz (4) bespricht Derselbe jetzt die Einwirkung der katalytischen Substanzen auf das bis zum Schmelzen erhitzte Salz. Setzt man demselben, nachdem es vom Feuer entfernt wurde, kleine Mengen jener pulverförmigen Substanzen zu, so beginnt die Entwickelung von Sauerstoff sogleich, indem die Temperatur bis zum Erglühen der Oxyde (wenigstens bei Kupferoxyd und bei auf nassem Weg dargestelltem Eisenoxyd und Manganhyperoxyd) steigt. Das Manganhyperoxyd selbst verliert bei diesem Erglühen, wie Wiederhold durch genaue Bestimmungen festgestellt zu haben angiebt, keinen Sauerstoff. Die Zersetzung war, wenn auf 3 Grm. chlors. Kali's 0,1 Grm.

(1) Zeitschr. anal. Chem. II, 69; Dingl. pol. J. CLXXI, 155. — (2) Jahresber. f. 1861, 142. — (3) Jahresber. f. 1862, 76. — (4) Pogg. Ann. CXVIII, 186. Wiederhold giebt hier noch an, dafs 2 Gewichtstheile chlors. Kali und 1 Gewichtstheil auf nassem Wege bereiteten Eisenoxyd schon bei 110°-120° Sauerstoff entbinden.

der katalytischen Substanz angewandt wurde, eine vollständige durch Kupferoxyd, sowie durch auf nassem Wege dargestelltes Eisenoxyd und Manganhyperoxyd; mit Bleihyperoxyd, Braunstein und Platinmohr dagegen immer nur eine theilweise; eine genaue Bestimmung des Gewichtsverlustes konnte jedoch nicht erreicht werden. — Wiederhold geht dann noch bezüglich der Nebel, welche das entwickelte Gas begleiten, sowie bezüglich des Chlorgehaltes, den dasselbe gewöhnlich zeigt, in Erörterungen ein, welche aufser der Ansicht, dafs das Ozon nichts anderes als durch Chlor verunreinigter Sauerstoff ist, Neues nicht enthalten.

Fluor. H. Kämmerer (1) hat die Umstände besprochen, welche veranlafst haben können, dafs Pfaundler (2) bezüglich der Isolirung des Fluors Resultate erhielt, die von den Seinigen (3) abweichen. Er vermuthet, dafs bei den Versuchen mit Fluorsilber ein Wassergehalt nicht ausgeschlossen war und dafs die angewandten hohen Temperaturen von Einflufs gewesen sind.

Nach Ch. Tissier (4) wird Fluornatrium durch Kochen mit Magnesia in Folge der Bildung eines Doppelfluorides nur theilweise zersetzt nach der Gleichung: $3 NaFl + 2(MgO, HO) = 2(NaO, HO) + NaFl, 2 MgFl$. — Kryolith wird von Magnesia (ob auf nassem oder auf trockenem Wege ist nicht angegeben) nicht angegriffen. Andererseits scheint auch Fluormagnesium durch Kalk nicht zersetzt zu werden.

Stickstoff. Stickstoff läfst sich nach Ramon de Luna (5) durch Erhitzen einer Mischung gleicher Gewichtstheile von zweifach-chroms. Kali und Chlorammonium, und Waschen des

(1) J. pr. Chem. XC, 191. — (2) Jahresber. f. 1862, 88. — (3) Jahresber. f. 1862, 85. — (4) Compt. rend. LVI, 848; J. pr. Chem. XC, 50; Zeitschr. Chem. Pharm. 1863, 319; Chem. Centr. 1863, 733; im Ausz. Bull. soc. chim. V, 451. — (5) Ann. ch. phys. [3] LXVIII, 183.

Gases mit Eisenvitriollösung erhalten. Im Rückstand bleiben Chlorkalium und Chromoxyd.

Salpetrige und Salpetersäure.

Schönbein (1) hat Beobachtungen über die Verbreitung der salpetrigs. und salpeters. Salze im Pflanzenreiche mitgetheilt. Er fand, dafs der wässerige Auszug der frischen Blätter sehr vieler Pflanzen (1 Th. derselben wurde mit 100 Th. Wasser zerstampft) mit Schwefelsäure angesäuerten Jodkaliumstärkekleister sogleich bläut (so bei *Leontodon Taraxacum*, *Lactuca sativa*, *Senecio vulgaris* u. a.); bei einigen erhält der Auszug diese Eigenschaft erst nach 12-24stündiger Maceration (so bei *Datura Strammonium*, *Conium maculatum*, *Hyoscyamus niger*, *Poa annua*); eine dritte Gruppe liefert Auszüge, welche sogleich nach der Darstellung die Fähigkeit haben, den angesäuerten Jodkaliumstärkekleister zu bläuen, im Contact mit den Blättern dieselbe jedoch bald einbüfsen, um sie nach längerer Maceration in gesteigertem Grade wieder zu erhalten (*Urtica dioica*, *Sonchus oleraceus*). Die übrigen Pflanzentheile stimmen mit den Blättern bei manchen Pflanzen überein, bei anderen nicht. Unter allen Umständen geht die genannte Eigenschaft bei längerem Stehen der Auszüge verloren; beim Erhitzen derselben wird sie sogleich zerstört. — Schönbein hat sich durch Versuche überzeugt, dafs diese Reaction von salpetrigs. Salz herrührt; Er nimmt an, dafs in den Fällen, wo dieselbe erst nach längerer Maceration erhalten werden kann, nur salpeters. Salz vorhanden sei, welches durch die organische Substanz allmälig zu salpetrigs. reducirt werde. Dafs letzteres in der That der Fall ist, beweist das augenblickliche Eintreten der Reaction, wenn ein solcher Auszug kurze Zeit, am besten unter Zusatz von wenig Säure, mit Zink- oder Cadmiumfeile in Berührung bleibt; die Nachweisung salpeters. Salze in Pflanzensäften gelingt auf diese Weise

(1) J. pr. Chem. LXXXVIII, 460; im Ausz. Instit. 1863, 261; Bull. soc. chim. V, 451.

Salpetrige und Salpetersäure.

sehr leicht. Das endliche Verschwinden der genannten Säuren erklärt Schönbein gleichfalls durch die reducirende Wirkung der organischen Substanzen. — Bei manchen Pflanzen (*Solanum tuberosum*) konnte salpetrigs. Salz nur im Stengel, nicht in den Blättern nachgewiesen werden; andere, wie *Catalpa* und *Cannabis*, gaben dagegen Auszüge, welche in der angegebenen Weise geprüft nicht nur keine Reaction zeigten, sondern sogar Jodstärke entfärbten. — Schönbein ist nichtsdestoweniger der Ansicht, dafs alle Landpflanzen kleine Mengen salpeters. und salpetrigs. Salze enthalten; Er vermuthet, dafs in den zuletzt genannten Fällen organische Substanzen zugegen sind, welche die Nachweisung mit den angewandten Hülfsmitteln hindern. — An welche Basen übrigens beide Säuren gebunden sind, läfst Schönbein, obschon Er immer einen kleinen Ammoniakgehalt in der frischen Pflanze nachweisen konnte, unentschieden. — In den getrockneten Pflanzen ist das salpetrigs. Salz zuweilen nicht mehr vorhanden, das salpeters. dagegen stets, wenn es sich in der frischen findet.

Salpetrigs. Salze.

W. Hampe (1) hat eine Anzahl salpetrigs. Salze dargestellt und analysirt; die Resultate sind nur bei einigen Salzen abweichend von denen, welche Lang (2) gefunden hat. *Salpetrigs. Kali*, $KO, NO_3 + HO$, erhält man aus dem nach dem Verfahren von Stromeyer (3) durch Schmelzen von 1 Th. Kalisalpeter mit 2 Th. Blei entstehenden Gemenge von salpetrigs. Salz, Salpeter, Kali und Bleioxyd durch Auskochen mit viel Wasser, Neutralisiren des erkalteten Filtrats mit sehr verdünnter, zuletzt tropfenweise zugesetzter Schwefelsäure und Verdampfen bis zur Oelconsistenz, wo beim Erkalten fast alles schwefels. Kali und der meiste Salpeter auskrystallisirt. Schüttelt

(1) Ann. Ch. Pharm. CXXV, 334; J. pr. Chem. XC, 376; Zeitschr. Chem. Pharm. 1863, 58; Chem. Centr. 1863, 486; Bull. soc. chim. V, 334. — (2) Jahresber. f. 1862, 99. — (3) Jahresber. f. 1855, 324.

man die bleifreie Mutterlauge mit $1^1/_2$ Vol. 90procentigen Alkohols, so bilden sich beim Stehen drei Schichten, von welchen die mittlere, eine concentrirte wässerige Lösung des salpetrigs. Salzes, zur Trockne verdampft wird. Das Salz krystallisirt durch Verdunsten der wässerigen Lösung über Schwefelsäure unter der Luftpumpe in undeutlichen Blättern; es zerfliefst an der Luft, reagirt neutral und wird durch absoluten Alkohol aus der concentrirten wässerigen Lösung fast vollkommen als krystallinisches Pulver gefällt. *Salpetrigs. Natron*, NaO, NO_3, erhält man in ähnlicher Weise wie das Kalisalz durch Schmelzen von 5 Th. Natronsalpeter mit 6 Th. Blei, Auslaugen mit heifsem Wasser, Sättigen mit Kohlensäure und starkes Eindampfen. Die von dem ausgeschiedenen kohlens. und salpeters. Natron und dem kohlens. Blei getrennte Mutterlauge wird eingetrocknet und der Rückstand mit viel absolutem Alkohol ausgekocht. Das Filtrat hinterläfst nach dem Abdestilliren des Alkohols das salpetrigs. Natron als weifses, krystallinisches, etwas zerfliefsliches Pulver. Es krystallisirt aus Wasser beim langsamen Verdunsten in schönen, durchsichtigen Rhomboëdern. Die concentrirte wässerige Lösung wird durch absoluten Alkohol nicht gefällt. *Salpetrigs. Baryt*, BaO, NO_3, HO, erhält man am vortheilhaftesten durch Schmelzen von salpeters. Baryt in einem hessischen Tiegel bei niedriger Temperatur bis zum Dickflüssigwerden der Masse und Behandeln der in viel Wasser gelösten (hauptsächlich Aetzbaryt und salpetrigs. Baryt enthaltenden) Masse mit aus Stärke und Salpetersäure entwickelter Untersalpetersäure, bis die Lösung nur noch schwach alkalisch reagirt. Man entfernt dann den Aetzbaryt durch Einleiten von Kohlensäure, verdampft und erwärmt die vom salpeters. Salz getrennte Mutterlauge mit 2 Vol. 90procentigen Alkohols. Die nach dem Abdestilliren des Alkohols bleibende sehr concentrirte gelbe Lösung setzt nach dem Verdampfen feine Nadeln oder beim Ueberschichten mit absolutem Alkohol gröfsere sechsseitige

Salpetrigs. Salze.

Salpetrigs. Salze.

Säulen mit sechsseitiger Pyramide ab. Auch durch Behandlung von in 12 Th. Wasser vertheiltem kohlens. Baryt mit Untersalpetersäure bis zur unvollständigen Lösung läfst sich das Salz gewinnen. Leitet man ein Gemenge von Luft und Stickoxyd in Barytwasser, so entsteht neben salpetrigs. auch salpeters. Salz. Der salpetrigs. Baryt ist neutral, luftbeständig, äufserst leicht in Wasser, schwer in 90procentigem Alkohol und fast nicht in absolutem Alkohol löslich. *Salpetrigs. Strontian*, SrO, NO_3, HO, bildet in derselben Weise dargestellt fächerartig zusammengefügte Nadeln oder bei langsamem Verdunsten luftbeständige Octaëder. Das Salz ist ebenfalls neutral und ziemlich leicht in 90procentigem Alkohol löslich. *Salpetrigs. Kalk*, CaO, NO_3, HO, durch Wechselzersetzung aus dem Silbersalz erhalten, ist eine krystallinische an der Luft zerfliefsliche Masse. *Salpetrigs. Magnesia*, MgO, $NO_3 + 2HO$ (Lang fand 3 HO), durch Zersetzung von Bittersalz mit salpetrigs. Baryt bereitet, bleibt beim Verdunsten im leeren Raum als blätterige, sehr zerfliefsliche, in absolutem Alkohol leicht lösliche Masse. *Salpetrigs. Nickeloxydul*, 2 NiO, NO_3, bildet, in analoger Weise wie das Magnesiasalz dargestellt, eine schaumige oder gallertartige Masse, deren Lösung schon bei gewöhnlicher Temperatur unter Entwickelung von Stickoxyd grünes basisches Salz von obiger Zusammensetzung abscheidet. Die eben so erhaltene Lösung von *salpetrigs. Kobaltoxydul* zerfällt beim Erwärmen unter Abscheidung von schwarzem, basisch-salpetrigs. Kobaltoxyd und Entwickelung von Stickoxyd; beim Verdunsten im leeren Raum bleibt eine rothe, aus salpetrigs. Kobaltoxyd und -Oxydul bestehende Salzmasse. *Salpetrigs. Zinkoxyd*, 2 ZnO, NO_3, bleibt beim Verdunsten der Lösung und Behandeln mit Wasser in weifsen Blättchen. *Salpetrigs. Cadmiumoxyd* wird durch Verdunsten im leeren Raum als zähe zerfliefsliche Masse erhalten, welche mit Wasser ein weifses Pulver von der Formel 2 CdO, NO_3 abscheidet. *Salpetrigs. Kupferoxyd* ist eine grüne, schon bei gewöhnlicher Tem-

peratur Stickoxyd entwickelnde Lösung, die beim Verdunsten blaue glänzende Blättchen von der Formel 2 CuO, NO_3 absetzt. *Salpetrigs. Nickeloxydulkali*, NiO, NO_3 + 2 (KO, NO_3), krystallisirt aus einer Mischung von salpetrigs. Nickel mit überschüssigem salpetrigs. Kali in rothbraun gefärbten Octaëdern. Sehr concentrirte Lösungen erzeugen einen braungelben krystallinischen Niederschlag. Das luftbeständige Salz ist unlöslich in Alkohol, leicht löslich in Wasser und zerfällt beim Erwärmen damit in Stickoxydgas und sich abscheidendes grünes basisch-salpetrigs. Salz. Die klar bleibende Mischung von salpetrigs. Nickel und salpetrigs. Baryt scheidet bei Zusatz von salpetrigs. Kali auch bei großer Verdünnung das rothgelbe, von Lang analysirte Salz KO, NO_3 + BaO, NO_3 + NiO, NO_3 aus. Salpetrigs. Nickeloxydul-Natron liefs sich nicht darstellen. Durch Verdunsten einer Mischung von salpetrigs. Zink und salpetrigs. Kali bilden sich der Form nach verschiedene Doppelsalze; für das eine ermittelte Lang die Formel KO, NO_3 + ZnO, NO_3 + HO. *Salpetrigs. Cadmiumoxyd-Kali*, 2 (CdO, NO_3) + KO, NO_3, scheidet sich aus einer Mischung des Cadmiumsalzes mit überschüssigem salpetrigs. Kali zuerst in gelblichen Würfeln aus, die beim Umkrystallisiren in farblose, an der Luft nicht veränderliche, in Alkohol schwerlösliche Hexaëder übergehen. Die Mutterlauge enthält ein zweites, in prismenförmigen Krystallen anschiefsendes Salz, wahrscheinlich das von Lang analysirte mit der Formel KO, NO_3 + CdO, NO_3. *Salpetrigs. Bleioxyd-Kali*, 4 (PbO, NO_3) + 3 (KO, NO_3) + 3 HO, scheidet sich beim Verdunsten einer Mischung von salpetrigs. Kali mit salpetrigs. oder essigs. Bleioxyd in nadelförmigen Krystallen ab, die aus heifsem Wasser in schönen orangegelben sechsseitigen Prismen anschiefsen. Das Salz ist luftbeständig, leicht in Wasser, wie auch in Alkohol löslich. *Salpetrigs. Kupferoxyd-Kali*, 2 (CuO, NO_3) + 3 (KO, NO_3) + HO, krystallisirt unter der Luftpumpe aus der grünen, durch Zersetzung von Kupfervitriol mit sal- Salpetrigs. Salze.

petrigs. Baryt erhaltenen Lösung in dünnen, im reflectirten Licht schwarzen, im durchfallenden dunkelgrünen Prismen. Die Lösung zersetzt sich leicht unter Abscheidung von halb-salpetrigs. Kupferoxyd. Das Salz ist luftbeständig, leicht in Wasser, schwerer in Alkohol löslich. *Salpetrigs. Silberoxyd-Kali*, $AgO, NO_3 + KO, NO_3 + HO$, krystallisirt aus einer mit festem salpetrigs. Silber bei 60° bis 70° gesättigten, concentrirten Lösung von salpetrigs. Kali in gelben, luftbeständigen, rhombischen Tafeln oder Prismen, welche in der Wärme wie durch Wasser in die beiden einfachen Salze zerfallen. Lang fand für das Salz die gleiche Formel.

Verbindungen von salpetriger (und chlorsalpetriger) Säure mit Chlormetallen.

Verbindungen einiger Chlormetalle mit salpetriger und chlorsalpetriger Säure hat R. Weber (1) dargestellt. Kuhlmann's Angabe (2), wonach Stickoxyd von Zinnchlorid unter Bildung einer festen gelben Verbindung absorbirt werden soll, fand Weber nicht bestätigt, sofern selbst bei mehrtägigem Contact mit reinem Stickoxyd Zinnchlorid nichts davon aufnahm. Er vermuthet, dafs bei Kuhlmann's Versuchen in Folge von Luftzutritt höhere Oxyde des Stickstoffs gebildet worden seien. In der That absorbiren sowohl Zinnchlorid als Titanchlorid und mehrere Sesquichloride Untersalpetersäuredämpfe (aus trockenem salpetersaurem Bleioxyd entwickelt und durch Chlorcalcium getrocknet) leicht und unter lebhafter Wärmeentwickelung. Wird das Ueberleiten der Dämpfe bis zur Sättigung fortgesetzt, so erhält man hellgelbe, an der Luft nicht rauchende, aber zerfliefsliche Krusten, die beim Erhitzen in verschlossenen Gefäfsen zersetzt werden, wobei Metalloxyd zurückbleibt, während flüchtige Verbindungen, vielleicht Gemenge der ursprünglichen und der weiter

(1) Pogg. Ann. CXVIII, 471; Berl. Acad. Ber. 1863, 89; J. pr. Chem. LXXXIX, 148; Chem. Centr. 1863, 469; im Ausz. Bull. soc. chim. V, 445; Instit. 1863, 279. — (2) L. Gmelin's Handbuch, 4. Aufl., III, 88.

unten zu besprechenden, sublimiren; durch Wasser werden sie unter Entwickelung von Stickoxyd zerlegt. Weber erhielt in der angegebenen Weise eine Zinnverbindung von der Formel $SnCl_2 + NO_3$ (die Oxydationsstufe des Stickstoffs wurde ermittelt durch Erhitzen der Verbindung mit einer angesäuerten Lösung von Eisenoxydulsalz bis zur Verjagung des Stickoxyds und Bestimmung des gebildeten Eisenoxyds; die Formel verlangt Sn 34,7; Cl 42,4; (oxydirender Sauerstoff) O 4,8 pC.; gefunden wurden Sn 33,3 bis 34,5; Cl 38,7 bis 39,0; O 3,7 bis 3,9 pC. (1). Eine entsprechende Titanverbindung, gleichfalls ein fester hellgelber Körper, lieferte ihrer leichten Zersetzbarkeit wegen keine übereinstimmenden analytischen Resultate. Dasselbe gilt für einige Sesquichloride (es ist nicht angegeben welche), deren schmelzbare, nicht unzersetzt flüchtige Verbindungen nicht weiter untersucht wurden. — Eine andere Gruppe von Verbindungen entsteht bei der Einwirkung der Dämpfe von sehr concentrirtem Königswasser (durch Erhitzen ausgetrieben und durch Chlorcalcium getrocknet) auf dieselben Chlormetalle. Als Product der Reaction, die ebenfalls unter bedeutender, bis zur Schmelzung der neuen Körper steigender Temperaturerhöhung stattfindet, erhält man Verbindungen, welche beständiger sind als die vorhergehenden, ohne Zersetzung verflüchtigt werden können und krystallinisch sublimiren. Sie rauchen, wenn vollständig gesättigt, ebenfalls nicht an der Luft, zerfliefsen darin jedoch schnell und lösen sich in Wasser unter Entwickelung von Stickoxyd. Die Zinnverbindung ist hellgelb und sublimirt in diamantglänzenden Octaëdern; ihre Zusammensetzung entspricht der Formel $SnCl_2 + NO_2Cl$ (die Bestimmung des in der chlorsalpetrigen Säure enthaltenen Chlors geschah nach dem oben angegebenen Verfahren; die Formel verlangt : Sn 29,8

Verbindungen von salpetriger (und chlorsalpetriger) Säure mit Chlormetallen.

(1) Vgl. die abweichenden Resultate von Hampe, S. 166.

Verbindungen von salpetriger (und chlorsalpetriger) Säure mit Chlormetallen.

pC.; Cl 54,6 pC.; O [dem Cl der chlorsalpetrigen Säure entsprechend] 4,1 pC.; gefunden wurden : Sn 29,4 bis 30,4 pC.; Cl 53,3 bis 53,6 pC.; O [für Cl] 3,9 bis 4,3 pC.). Die entsprechende Titanverbindung ist tief citrongelb, krystallinisch; ihre Zusammensetzung entspricht der Formel $TiCl_2 + NO_2Cl$. Chlorsilicium vereinigt sich weder mit salpetriger noch mit chlorsalpetriger Säure, die zwar in geringer Menge unter gelbrother Färbung absorbirt, beim Erwärmen aber wieder ausgetrieben werden. Dagegen geben einige Sesquichloride Verbindungen, welche in ihrem allgemeinen Verhalten mit dem der obigen übereinstimmen, leicht schmelzbar und ohne Zersetzung flüchtig sind. Die Aluminiumverbindung $Al_2Cl_3 + NO_2Cl$ ist fast farblos; die Eisenverbindung $Fe_2Cl_3 + NO_2Cl$ ist dunkelgefärbt und höchst zerfliefslich. — Verbindungen der beiden Säuren mit Monochloriden konnte Weber nicht erhalten.

W. Hampe (1) kam bezüglich der Kuhlmann'schen Verbindung von Zinnchlorid mit Stickoxyd zu demselben negativen Resultat wie Weber; bei Anwendung von lufthaltendem Stickoxydgas und am leichtesten mit Untersalpetersäuredämpfen (aus salpeters. Blei entwickelt) erhielt Er dagegen gleichfalls ein festes Product, welches sich beim Erhitzen in zurückbleibendes Zinnoxyd und eine neue flüchtige Verbindung zerlegt und das Er demnach als ein blofses Gemenge betrachtet. Die flüchtige Verbindung sublimirt in festen krystallinischen Rinden, raucht nicht an der Luft, wird aber durch die Feuchtigkeit derselben zersetzt und verhält sich auch gegen Wasser ganz wie die von Weber beschriebenen Verbindungen. Ihre Zusammensetzung fand Hampe der Formel $3\,SnCl_2 + 2\,NO_2Cl$ entsprechend (berechnet Sn 33,61; Cl 54,80 pC.; gefunden im Mittel von vier Bestimmungen : Sn

(1) Zeitschr. Chem. Pharm. 1863, 62; Ann. Ch. Pharm. CXXVI, 43; J. pr. Chem. XC, 306; im Ausz. Chem. Centr. 1863, 700.

33,61; Cl 54,34 pC.); ihre Bildung erklärt sich nach Ihm aus der Gleichung :



$$4\,SnCl_2 + 2\,NO_2 = (3\,SnCl_2 + 2\,NO_2Cl) + SnO_2.$$

Ganz analoge Erscheinungen beobachtete Hampe mit Titanchlorid; die neue Verbindung sublimirt in gelben Krystallen mit Würfel- und Octaëderflächen und hat die Formel $3\,TiCl_2 + 2\,NO_2Cl$ (berechnet Ti 17,91; Cl 67,76 pC.; gefunden im Mittel von 3 Versuchen Ti 18,21; Cl 67,76 pC.).

E. Bohlig (1) hat Beobachtungen über die Form, in welcher das Ammoniak in der atmosphärischen Luft vorkommt und über die Bedingungen der Bildung des salpetrigs. Ammoniaks mitgetheilt. Zur Nachweisung von freiem und von kohlens. Ammoniak hält Derselbe eine Lösung von Quecksilberchlorid (1 : 30) für das empfindlichste Reagens, insofern dasselbe in Wasser, welches nur $^1/_{200000}$ jener Basis enthält, in beiden Fällen noch eine deutliche weifse Trübung giebt; andere Ammoniaksalze zeigen die Reaction nur dann, wenn man der Lösung wenig reines Aetzkali oder kohlens. Kali zusetzt. 40 CC. reinen ammoniakfreien Wassers (wie das mancher Quellen, destillirtes ist fast stets ammoniakhaltig) blieben mit 5 Tropfen Sublimatlösung und ebensoviel einer Lösung von reinem kohlens. Kali (1 : 50) bei Luftabschlufs tagelang vollkommen klar; bei gröfseren Mengen der beiden Salze scheidet sich Quecksilberoxyd ab. — Bohlig führt für die Empfindlichkeit dieser Reaction an, dafs in Lösungen von salpeters. oder salpetrigs. Ammoniak die Base noch nachgewiesen werden könne, wenn dies für die Säuren nach Schönbein's Verfahren (2) nicht mehr gelinge. — Bohlig fand andererseits, dafs salpetrigs. Ammoniak in sehr verdünnter Lösung ohne merkliche Zer- Atmosphärische Luft.

(1) Ann. Ch. Pharm. CXXV, 21; Bull. soc. chim. V, 363; Sill. Am. J. [2] XXXV, 428. — (2) Jahresber. f. 1861, 154. Schönbein giebt dort die Empfindlichkeit auf $^1/_{1000000}$ an.

Atmosphärische Luft. setzung im Dampfbade anhaltend auf 100° erhitzt werden kann und dafs die bekannte Zersetzbarkeit desselben nur für concentrirte Lösungen gilt; beim Verdampfen zur Trockne ist sie eine vollständige. Da salpeters. Ammoniak hierbei nicht verändert wird, so lassen sich beide Säuren durch dieses Verhalten leicht unterscheiden. — Bohlig fand nun nach diesen Prüfungsmethoden im Regenwasser sowohl als in der Luft nur salpetrigs., aber weder salpeters. noch kohlens. Ammoniak. Reines Quellwasser, das keine nachweisbare Spur von Ammoniak enthielt, ergab, so oft die Destillation nach vorhergegangener Unterbrechung erneuert wurde, einen Gehalt an Ammoniak im ersten Destillat; ein solcher fand sich auch im Destillat, wenn während der Destillation ein Strom von gewöhnlicher Luft durch die Blase geleitet wurde, nicht aber dann, wenn die Luft vorher durch concentrirte Schwefelsäure und durch eine Röhre mit Kalihydrat geleitet war. Salpetrige Säure wurde hierbei in Quellwasser nicht aufgefunden, nach Bohlig's Annahme wegen ungenügender Empfindlichkeit der Schönbein'schen Reaction. — Erhitzt man reines Wasser in einem Kolben anhaltend zum Sieden, so zeigt der Rückstand einen Ammoniakgehalt ebenfalls nur, wenn während des Erkaltens gewöhnliche, nicht aber wenn auf die angegebene Weise gereinigte Luft zutrat. — Bohlig führt noch andere Versuche an, welche Ihm wie die obigen beweisen, dafs unter allen von Schönbein beobachteten Umständen (1) nicht eine Bildung von salpetrigs. Ammoniak aus Stickstoff und den Elementen des Wassers, welche Er für unwahrscheinlich hält, sondern nur die Condensation desselben aus der atmosphärischen Luft stattgefunden habe. Er spricht als aus Seinen Versuchen mit Bestimmtheit hervorgehend noch aus, dafs salpetrigs. Ammoniak ursprünglich überall bei

(1) Jahresber. f. 1862, 95 ff.

dem Zusammentreffen von Ozon mit Stickstoff oder mit atmosphärischer Luft, sowie bei jeder Verbrennung in freier Luft entstehe. Doch giebt Er an einer anderen Stelle an, dafs die bei der Verbrennung von Wasserstoff, Leuchtgas oder Weingeist condensirten Producte reich an freier Untersalpetersäure waren und betrachtet den sehr geringen Gehalt derselben an Ammoniak als aus der atmosphärischen Luft stammend. Atmosphärische Luft.

Liebig (1) hat in einer Bemerkung zu Bohlig's Mittheilung hervorgehoben, dafs die wesentlichsten, auf Nachweisung und Vorkommen des salpetrigs. Ammoniaks bezüglichen Thatsachen von Schönbein aufgefunden worden sind. Er macht darauf aufmerksam, dafs nach Böttger's Beobachtungen (2) bei Verbrennungen allerdings salpetrigs. Ammoniak entsteht; dafs das bei der langsamen Verbrennung von Phosphor in einem beschränkten Volum von feuchter Luft auftretende salpetrigs. Ammoniak nicht wohl von einem Gehalt der Luft an diesem Salz oder an Ammoniak abgeleitet werden kann, und ferner, dafs die von Bohlig ausgeführten Destillationsversuche unter ganz anderen Bedingungen stattfanden, als die von Schönbein, wenn auch der Ursprung des salpetrigs. Ammoniaks in letzteren noch eine offene Frage sei. — Bezüglich des von Bohlig nie aufgefundenen Gehaltes der Luft an kohlens. Ammoniak erinnert Liebig an Boussingault's entgegenstehende Angaben (3).

A. Schöyen (4) kam bezüglich desselben Gegenstandes zu Resultaten, welche von denen Bohlig's abweichen. Er fand zunächst, dafs auch die Nachweisung des reinen und des kohlens. Ammoniaks mittelst Quecksilberchlorid nur bei Zusatz von kohlens. Alkali eine genügende Empfindlichkeit hat, weil der hierbei entstehende

(1) Ann. Ch. Pharm. CXXV, 83. — (2) Jahresber. f. 1861, 158. — (3) Jahresber. f. 1858, 706; vgl. auch Jahresber. f. 1854, 257. — (4) Zeitschr. anal. Chem. II, 330.

Atmosphärische Luft.

Niederschlag eine andere, viel weniger lösliche Verbindung ist, als der durch Ammoniak gefällte (1). Zur Nachweisung des Ammoniaks setzt Schöyen etwa 100 CC. Wasser 15 Tropfen Quecksilberchloridlösung (1 : 30) und ebensoviel einer Lösung von kohlens. Kali (1 : 50) zu; zur Nachweisung der salpetrigen Säure 3 CC. dünnen Stärkekleister, 1 CC. verdünnte Schwefelsäure (1 : 6) und 10 Tropfen Jodkaliumlösung (1 : 10). Die Empfindlichkeitsgrenze der Reaction auf Ammoniak ohne Zusatz von kohlens. Alkali fand Er wie Bohlig bei $^1/_{200,000}$, nach dem angegebenen Verfahren dagegen bei $^1/_{15,000000}$; die der Reaction auf salpetrige Säure war bei $^1/_{40,000000}$ noch nicht erreicht : eine so weit verdünnte Lösung von salpetrigs. Salz zeigt (neben einem Gegenversuch mit reinem Wasser) die Bläuung noch nach 12stündigem Stehen. Schöyen betrachtet hiernach Bohlig's Schlufsfolgerungen bezüglich der Anwesenheit von kohlens. oder salpetrigs. Ammoniak als auf unrichtiger Grundlage beruhend. Da sich Ihm bei wiederholten vergleichenden Versuchen mit Regenwasser ergab, dafs nur ein kleiner Theil des darin enthaltenen Ammoniaks als salpetrigs. Salz zugegen ist, so schliefst Er auf das Stattfinden desselben Verhältnisses für den Ammoniakgehalt der atmosphärischen Luft und findet es damit im Einklange stehend, dafs Bohlig meistens nur die Nachweisung des Ammoniaks und nicht die der salpetrigen Säure gelungen ist. — Die Beständigkeit des salpetrigs. Ammoniaks in verdünnten Lösungen hat Schöyen bestätigt; es blieb unzersetzt und vollständig im Rückstand, wenn von einer $^1/_{100000}$ enthaltenden Lösung die Hälfte abdestillirt wurde; auch bei Lösungen von $^1/_{500}$

(1) Schöyen fand diesen Niederschlag der empirischen Formel $NHg_4ClH_2O_2$ entsprechend zusammengesetzt und im Verhalten mit der von Kane (Gmelin's Handbuch, 5. Aufl., III, 545) beschriebenen Verbindung im Allgemeinen übereinstimmend; er weicht jedoch darin von jener ab, dafs er beim Erhitzen mit Kalilauge Ammoniak entwickelt.

Gehalt ergab die Destillation bis zur Hälfte nur einen unerheblichen Verlust.

E. Reichardt (1) fand in Hagel (die Körner bestanden zum Theil aus glasigem Kern und fast milchweifser Hülle, zum Theil aus milchweifsem Kern und glasiger Hülle; das spec. Gew. der ersteren war = 0,9285, das der anderen = 0,9234) keine salpetrige Säure; der Gehalt an Ammoniak betrug für 1,000000 Th. Hagel 3,247 Th., der Gehalt an Salpetersäure in derselben Menge 0,526 Th. (2).

F. A. Flückiger (3) hat über das Verhalten des Ammoniaks zu einigen Metalloïden Mittheilung gemacht. — Bezüglich des *Schwefels* fand Er Brunner's Angaben (4) für niedere Temperaturen bestätigt; jedoch zeigt nach Ihm die bei 60°-65° erhaltene geblich gefärbte Flüssigkeit nicht die Reactionen der Schwefelmetalle (5); sie hinterläfst beim Verdunsten einen geringen Rückstand von unterschwefligs. Salz, auch dann, wenn der angewandte Schwefel auf's Sorgfältigste gereinigt war (vgl. S. 149). — Wird wässeriges Ammoniak von 0,885 spec. Gew. mit $^1/_8$ seines Gewichtes an reinem Schwefelpulver in einer zugeschmolzenen Glasröhre mehrere Tage auf 90°-100° erhitzt, so löst sich der Schwefel bis auf einen geringen kohligen Rückstand allmälig auf. Die Lösung ist braunroth, nicht dickflüssig, raucht nicht an der Luft und setzt selbst bei 0° nur wenig octaëdrischen Schwefel ab; beim Ausgiefsen erstarrt sie theilweise durch ausgeschiedenen krystallinischen Schwefel,

Ammoniak.

(1) Mittheil. der Versuchsstation Jena, aus der Zeitschr. f. deutsche Landwirthschaft 1863, Heft 10. — (2) Vgl. Jahresber. f. 1851, 330; f. 1856, 308; f. 1858, 103 u. 104. — (3) Vierteljahrsschr. pr. Pharm. XII, 321; Chem. Centr. 1863, 515; Zeitschr. anal. Chem. II, 398; im Ausz. J. pharm. [3] XLV, 453. — (4) Jahresber. f. 1858, 84. — (5) Nach Fresenius (Zeitschr. anal. Chem. II, 398) enthält dagegen auch die bei 60°-65° dargestellte Lösung Schwefelammonium, sofern sie sich mit Nitroprussidnatrium bläut, Bleisalze rothgelb und ihr Dampf Bleipapier dunkel färbt.

Ammoniak. behält jedoch eine braungelbe Farbe. (Der ausgeschiedene Schwefel ist in Schwefelkohlenstoff vollkommen löslich.) Mischt man die concentrirte Lösung mit absolutem Alkohol, so schlagen sich bald Krystallblättchen von unterschwefligs. Ammoniak nieder; die davon getrennte Lösung scheidet sich in eine obere farblose und eine untere rothgelbe Schicht, aus welcher allmälig Schwefel in spiefsigen farblosen Krystallen anschiefst, die erst beim Trocknen und Erwärmen die gewöhnliche Schwefelfarbe annehmen. In einer Retorte erhitzt giebt die alkoholische Mischung Schwefelammonium aus. — Die Lösung enthält, sie mag gesättigt sein oder nicht, vorzugsweise die höheren Schwefelungsstufen des Ammoniums; beim Verdunsten im Wasserbade hinterläfst sie einen Rückstand, der bei der vollkommen gesättigten $^1/_4$ ihres Gewichtes beträgt und bei der Behandlung mit Wasser in Schwefel und unterschwefligs. Ammoniak zerfällt, welches letztere aus dem Filtrat in grofsen Krystallen erhalten wird, deren Zusammensetzung der Formel $3(NH_4O, S_2O_2) + HO$ entspricht. (Eine gesättigte Lösung ergab bei raschem Eindampfen im Wasserbade 7,7 pC. ihres Gewichts an diesem Salz.) — Flückiger verdeutlicht den Vorgang bei der Einwirkung von Ammoniak auf Schwefel, welchen Er dem bei der Einwirkung der fixen Alkalien für ganz analog hält, durch die Gleichung: $3(NH_3, HO) + 14S + xS = NH_4O, S_2O_2 + NH_4S_5 + NH_4S_7 + xS$, in welcher x S gelösten, nicht gebundenen Schwefel bezeichnet. — Mit Ammoniak gesättigter absoluter Alkohol giebt bei gleicher Behandlung nur geringe Mengen von Schwefelammonium, aber kein unterschwefligs. Salz; aus der dunkel gefärbten Lösung schiefsen beim Verdunsten zuerst farblose silberglänzende Krystalle von reinem Schwefel an, zur Trockne verdampft hinterläfst sie einen geringen dunkelbraunen, in Weingeist löslichen und nicht näher untersuchten Rückstand. — *Selen* gab beim Erhitzen mit wässerigem Ammoniak in geschlossenen Röhren eine farblose Lösung von Selenammo-

nium und wenig selenigs. Ammoniak (1). — *Tellur* gab reichlich tellurigs. Salz. — Auf amorphen *Phosphor* wirkt Ammoniak nicht ein; gewöhnlicher giebt allmälig Phosphorwasserstoff und Phosphoroxydammoniak; letztere Verbindung erscheint bei Anwendung von weingeistigem Ammoniak als tiefschwarze, an die Wände der Röhre angelegte metallische Haut und wird durch kochende Schwefelsäure und Kalilauge nicht zersetzt, wodurch sie sich von der mit wässerigem Ammoniak dargestellten unterscheidet.

Jod-ammonium. J a c o b s e n (2) empfiehlt, Jodammonium durch Mischen heifs gesättigter Lösungen gleicher Aequivalente von schwefels. Ammoniak und Jodkalium, Zusatz von Alkohol (15 pC. des angewandten Wassers) nach dem Erkalten und Verdunsten der nach 12stündigem Stehen filtrirten Lösung darzustellen. Während des Verdunstens ist die Flüssigkeit vor sauren Dämpfen zu schützen und durch zeitweise zugesetztes Ammoniak alkalisch zu erhalten. Aus der Mutterlauge kann ein Rückhalt von schwefels. Kali durch abermaligen Zusatz von Alkohol abgeschieden werden.

Jod-ammonium-jodid. Vermischt man, nach Fr. G u t h r i e (3), eine gesättigte Lösung eines leicht löslichen Ammoniaksalzes (salpeters. oder kohlens. Ammoniak) mit etwa $^1/_3$ Aeq. Kalihydrat und dann, unter fortwährendem Umschütteln und unter Vermeidung eines Ueberschusses, mit kleinen Mengen von fein zerriebenem Jod, so scheidet sich unter der fast farblos bleibenden Salzlösung sogleich eine bräunlich-schwarze, bewegliche Flüssigkeit ab, welche der Analyse zufolge *Jodammoniumjodid*, $NH_3J_2 = (NH_3J)J$, ist. An trockener Luft zerfällt diese Verbindung in Ammoniak

(1) Vgl. L. G m e l i n's Handbuch, 4. Aufl., I, 875. — (2) Aus chem.-techn. Repertorium 1862 in N. Jahrb. Pharm. XX, 90; Chem. Centr. 1864, 192; Bull. soc. chim. VI, 287; J. pharm. [3] XLV, 111; Chem. News IX, 169. — (3) Chem. Soc. J. [2] I, 239; Chem. Centr. 1864, 86; Zeitschr. Chem. Pharm. 1863, 596.

Jod-ammonium-jodid. und Jod; beim Schütteln mit Quecksilber entsteht nach der Gleichung : $NH_3J_2 + 2 Hg = NH_3 + 2 HgJ$, Ammoniak und Quecksilberjodid; in Berührung mit Wasser bildet sich nach der Gleichung : $2 NH_3J_2 = NHJ_2 + NH_4J + HJ$ unter Abscheidung von Jodstickstoff eine Lösung von Jodwasserstoff und Jodammonium unter gleichzeitiger Entwickelung von reinem Stickgas, sofern ein Theil des Jodstickstoffs (mit der Jodwasserstoffsäure) nach der Gleichung $NHJ_2 = N + J + HJ$ zerfällt. Alkalien bedingen dieselbe Zersetzung wie Wasser, nur energischer. Mit Säuren entsteht sogleich ein Ammoniaksalz neben freiem Jod, z. B. $NH_3J_2 + HCl = NH_4Cl + J_2$. Die analoge Zersetzung mit verdünnter Schwefelsäure dient zur Analyse der Verbindung. Fügt man eine gesättigte Lösung von Jod in Jodkalium zu der Mischung von salpeters. Ammoniak und Kalihydrat, so entstehen ölartige Tropfen einer mit dem Jodammoniumjodid wahrscheinlich identischen Verbindung. Das Jodammoniumjodid löst sich in Aether, Alkohol, Schwefelkohlenstoff, Jodkalium und auch, wiewohl schwieriger, in Chloroform. Der bei fractionirter Lösung in Chloroform zurückbleibende Theil hat dieselbe Zusammensetzung wie die aufgelöste Portion, zum Beweis, dafs die Verbindung kein Gemenge ist. Beim Erhitzen wird dieselbe theilweise zersetzt in Jod und in eine jodhaltige Flüssigkeit, wahrscheinlich Millons' oder Bineau's Jodammoniak, NH_3J oder $3 NH_3, J_2$ (1).

Chlorammonium. R. Fittig (2) hat gezeigt, dafs aus einer wässerigen Lösung von Salmiak beim Sieden etwas Ammoniak entweicht, dessen (im Ganzen etwa $^1/_2$ pC. des Ammoniakgehaltes des Salmiaks betragende) Menge mit der Dauer des Siedens oder vielmehr mit der Anhäufung freier Salzsäure in der siedenden Flüssigkeit stetig abnimmt (3). —

(1) L. Gmelin's Handbuch der Chemie, 4. Aufl., I, 878. — (2) Ann. Ch. Pharm. CXXVIII, 189; Chem. Centr. 1864, 274; Zeitschr. anal. Chem. II, 349; Bull. soc. chim. VI, 348. — (3) Vgl. auch Jahresber. f. 1859, 118.

Ueber das Verhalten des Salmiaks in höherer Temperatur vgl. S. 37.

W. Heldt (1) hat den Beweis zu führen gesucht, dafs die sogenannte Passivität der Metalle (2) nicht auf einem eigenthümlichen Polarisationszustande beruht. Die bei der Einwirkung von Salpetersäure auf Metalle beobachteten Erscheinungen, welche durch den passiven Zustand erklärt werden, finden nach Heldt nur bei solchen Metallen statt, deren salpeters. Salze in concentrirter Salpetersäure unlöslich sind oder welche durch Salpetersäure in unlösliche Oxyde verwandelt werden; sie beruhen unter allen Umständen auf der Bildung einer feinen, für die Säure undurchdringlichen Schichte von Oxyd oder von salpeters. Salz, welche das Metall überzieht. Wird diese durch Waschen oder mechanisches Ablösen entfernt, so zeigt das blofsgelegte reine Metall wieder durchaus das gewöhnliche Verhalten. Diejenigen Metalle, deren salpeters. Salze in concentrirter Salpetersäure nicht unlöslich sind, nehmen durch Eintauchen in dieselbe den passiven Zustand nicht an, allein auch bei diesen können die nämlichen Erscheinungen durch Erniedrigung der Temperatur, oder durch Zusatz einer Flüssigkeit, worin die salpeters. Salze nicht löslich sind, hervorgerufen werden. Zink wird z. B. nur wenig, Quecksilber gar nicht von concentrirter Salpetersäure angegriffen, wenn man derselben absoluten Alkohol zusetzt; andererseits wird Zink bei — 18° nicht, heftig dagegen bei gewöhnlicher Temperatur von Salpetersäurehydrat oxydirt. — Setzt man Zinn, Blei, Kupfer, Wismuth, Eisen oder Silber in Berührung mit Platin der Einwirkung von concentrirter Salpetersäure aus, so schlägt sich auf den ersteren ohne alle Gasentwickelung sogleich der erwähnte dünne Ueberzug nieder und jede weitere Einwirkung ist

Metalle im Allgemeinen. Passivität der Metalle.

(1) J. pr. Chem. XC, 257; im Ausz. Chem. Centr. 1864, 424. — (2) Vgl. L. Gmelin's Handbuch, 4. Aufl., I, 312 ff.; ferner Jahresber. f. 1847 u. 48, 284; f. 1849, 206; f. 1852, 988; f. 1853, 278.

Passivität der Metalle. damit aufgehoben. In verdünnter Säure findet diese Erscheinung, sofern sich das salpeters. Salz löst, nicht statt. — Heldt hebt andererseits hervor, daſs die concentrirteste Salpetersäure eine sehr beständige Verbindung ist, deren Zersetzung durch ein Metall eine sehr groſse Verwandtschaft desselben zu Sauerstoff voraussetzt. Vergröſserung der Oberfläche des Metalls erleichtert deshalb die Zersetzung und in derselben Weise wirkt Verdünnung der Säure. Gepulvertes Zinn und Wismuth werden von Salpetersäuremonohydrat mit Heftigkeit oxydirt, gepulvertes Eisen verhält sich eben so gegen Säure von 1,4 spec. Gew. Setzt man der concentrirtesten Salpetersäure salpetrige Säure zu oder leitet man Stickoxyd in dieselbe, so oxydirt sie einige Metalle sogleich, die nicht weiter angegriffen werden, sowie durch Zusatz von Eisenvitriol das Stickoxyd gebunden wird. — Auch beim Eintauchen von Eisen in Lösungen von salpeters. Kupfer, Blei, Silber oder Quecksilber konnte Heldt einen passiven Zustand nicht wahrnehmen; das Metall verhielt sich, wenn die Oberfläche sorgfältig gereinigt wurde, ganz wie gewöhnliches, nicht passives (das electrische Verhalten wurde jedoch nicht geprüft). — Silber und Kupfer werden durch Eisen aus ihrer salpeters. Lösung um so schwieriger gefällt, je concentrirter dieselbe ist; auch hier wird die Einwirkung durch Vergröſserung der wirksamen Oberfläche (pulveriges Eisen) erleichtert. — Bezüglich der speciellen Angaben Heldt's über das Verhalten der oben genannten Metalle zu Salpetersäure unter verschiedenen Bedingungen, sowie Seiner Interpretation früherer Beobachtungen Anderer verweisen wir auf die Abhandlung.

Quadrantoxyde. H. Rose (1) hat die Gründe besprochen, welche da-

(1) Pogg. Ann. CXX, 1; Phil. Mag. [4] XXVI, 368; Chem. News VIII, 243; J. pharm. [3] XLV, 450; N. Arch. phys. nat. XIX, 142; im Ausz. Berl. Acad. Ber. 1863, 297; J. pr. Chem. XC, 209; Chem. Centr. 1863, 814; Instit. 1863, 407.

für vorliegen, die Atomgewichte des Silbers und der Alkalimetalle auf die Hälfte der jetzt gebräuchlichen Werthe herabzusetzen (1) und gezeigt, dafs die ungewöhnliche Formel Ag_4O, welche das Silberoxydul dann erhält, kein Hindernifs mehr für diese Annahme sein kann, insofern es wahrscheinlich eine Reihe von Oxyden giebt, denen diese Formel unzweifelhaft zukommt. In der That ist Rose die Darstellung einer Oxydationsstufe des Kupfers gelungen, welche auf dieselbe Menge Sauerstoff doppelt so viel Metall enthält, als das Oxydul. — Im Anschlufs an diese Betrachtungen hat Rose für die salzfähigen Oxyde folgende Nomenklatur vorgeschlagen : Quadrantoxyde.

R_4O	Quadrantoxyd
R_2O	Semioxyd
RO	Isoxyd
R_2O_3	Sesquioxyd
RO_2	Diploxyd.

Die Oxyde der Alkalimetalle, Silberoxyd und Kupferoxydul sind Semioxyde, Kupferoxyd und Silberhyperoxyd sind Isoxyde, Zinnoxyd ist ein Diploxyd, Silberoxydul und die Kupferverbindung Cu_4O sind Quadrantoxyde. Vgl. bei Kupfer.

Der Schmelzpunkt des Kaliums liegt nach Bunsen (2) bei 62°,5. Es geht dabei *nicht allmälig* aus dem breiigen in den flüssigen Zustand über. Kalium.

Th. Reifsig (3) erhielt in der beim bors. Rubidiumoxyd (S. 186) angegebenen Weise durch Krystallisation einer Lösung von 2 Aeq. Borsäure und 1 Aeq. kohlens. Kali bei 6° ein Kalisalz der Borsäure von der Formel $KO, 3\,BoO_3 + 5\,HO$. Dasselbe bildet luftbeständige, glasglänzende, säulenförmige, rhombische Krystalle von der Combination $\infty P \,.\, \infty \breve{P} \infty \,.\, \breve{P} \infty \,.\, \bar{P} \infty$ mit Neigungen von $\infty P : \infty P = 124^{0}17'$, $\breve{P} \infty : \infty \breve{P} \infty = 132^{0}38'$, $\bar{P} \infty : \bar{P} \infty =$ Kaliumverbindungen.

(1) Vgl. auch Jahresber. f. 1857, 25. — (2) In der S. 185 angef. Abhandl. — (3) In der S. 186 angef. Abhandl.

60°16′ (an der Hauptaxe). Das Axenverhältnifs a : b : c (Hauptaxe) wurde = 0,5315 : 1 : 0,9206 gefunden.

Nach S. Feldhaus (1) verfährt man zur Darstellung gröfserer Mengen von salpetrigs. Kali nach der Methode von Stromeyer (2) am Zweckmäfsigsten in der Art, dafs man einem Pfund schmelzenden Salpeter nach und nach (in Portionen von 2 Unzen, zuletzt von 1 Unze) nicht viel mehr als ein Pfund Blei zusetzt, indem man die Oxydation des Blei's jedesmal sich vollenden läfst. Es verwandelt sich dabei etwa die Hälfte des Salpeters in salpetrigs. Salz und es bilden sich nur Spuren von freiem Kali. Der unzersetzte Salpeter wird durch Krystallisation zum gröfsten Theil wieder gewonnen. In dem in Wasser gelösten und zur Trockne gebrachten Schmelzproduct von 1 Th. Salpeter und 2 Th. Blei sind nach Feldhaus bei sorgfältigem Verfahren 65 bis 70 pC. salpetrigs. Salz (durch Uebermangansäure bestimmbar), 4 bis 5 pC. freies Kali und 1 bis $1^1/_2$ pC. Bleioxyd enthalten.

Natrium. Der Schmelzpunkt des Natriums liegt nach Bunsen (3) bei 95,6.

Natronhydrat. O. Hermes (4) erhielt aus einer Natronlauge von 1,385 spec. Gew. durch Abkühlung auf 0° grofse, glasartige Krystalle eines Natronhydrats von der Formel NaO + 8 HO. Dasselbe schmilzt schon bei 6°, hat im geschmolzenen Zustande das spec. Gew. 1,405 und zieht aus der Luft rasch Kohlensäure, langsamer Wasser an; im luftleeren Raume über Schwefelsäure verliert es die Hälfte seines Wassergehaltes; es krystallisirt auch sehr rein aus einer schwefels. Natron oder Chlornatrium enthaltenden Natronlösung. Die Krystalle sind, nach G. Rose's Be-

(1) Ann. Ch. Pharm. CXXVI, 71; Zeitschr. Chem. Pharm. 1863, 270; J. pr. Chem. XC, 185; Chem. Centr. 1863, 767. — (2) Jahresber. f. 1855, 334. — (3) In der S. 185 angef. Abhandl. — (4) Pogg. Ann. CXIX, 170; im Ausz. J. pr. Chem. XC, 49; Berl. Acad. Ber. 1863, 272; Chem. Centr. 1863, 720; Bull. soc. chim. VI, 20.

stimmung, monoklinometrisch und bilden durch Vorherrschen der Basis tafelartige Krystalle von der Combination 0P . ∞P . + P . − P . + 2P∞ . (∞P∞). Es konnten an ihnen annähernd die Winkel ∞P : ∞P (im klinodiagonalen Hauptschnitt) = 98°, 0P zur klinodiagonalen Prismenkante = 104°, 2P∞ zur klinodiagonalen Prismenkante = 137° und 0P : ∞P = 98° gemessen werden.

Natriumsalze.

Durch sehr langsames Verdunsten einer Lösung von Chlornatrium in Harn erhielt A. Knop (1) dieses Salz in klaren, durchsichtigen, octaëderähnlichen Krystallen, die bis zu einem halben Zoll Axenlänge hatten und sich bei genauerer Untersuchung als Hexakisoctaëder mit dem Parameter-Verhältnifs a : $^6/_5$ a : $^5/_3$ a = $^6/_5$ O $^5/_3$ ergaben. In reinem Wasser aufgelöst scheiden sie sich in Combination mit untergeordnetem Würfel wieder aus.

R. Haines (2) hat natürliche Soda untersucht, welche an der Ostküste von Aden in der unmittelbaren Nähe von Kalklagern, die vom Meere bespült und von der Fluth theilweise bedeckt werden, in grofser Menge vorkommen soll. Er fand darin : NaO, CO_2 51,05; NaCl (mit Spuren von NaO, SO_3 und MgCl) 24,94; Wasser und organische Substanzen 19,66; Sand 4,35 pC., und vermuthet, dafs sie durch die Reaction des kohlens. Kalks auf den Kochsalzgehalt des Meerwassers gebildet sein könne.

Fr. Field (3) hat im Anschlufs an seine Versuche über das Verhalten von Chlor-, Brom- und Jodsilber gegen unterschwefligs. Natron (4) auch die Löslichkeit mehrerer anderer Verbindungen in diesem Salze einer Prüfung unterworfen. *Schwefels. Blei*, selbst das natürliche krystallisirte, löst sich in ziemlicher Menge in unterschwefligs.

(1) Ann. Ch. Pharm. CXXVII, 68; Chem. Centr. 1863, 832; Zeitschr. Chem. Pharm. 1863, 739. — (2) Pharm. J. Trans. [2] V, 26; Chem. Centr. 1864, 335. — (3) Chem. Soc. J. [2] I, 28; J. pr. Chem. XCI, 60; Zeitschr. anal. Chem. II, 361; Chem. Centr. 1863, 911; J. pharm. [3] XLV, 363. — (4) Jahresber. f. 1861, 314.

Natriumsalze.

Natron und salpeters. Blei erzeugt in einer Mischung von schwefels. und unterschwefligs. Natron keinen Niederschlag. Beim Erhitzen der Flüssigkeit erzeugt sich eine Fällung von Schwefelmetall. Obwohl chroms. Blei in dem unterschwefligs. Salz unlöslich zu sein scheint, so gelingt damit doch nicht die Trennung von schwefels. Blei, da ersteres theilweise unter Bildung von chroms. Alkali zersetzt wird. *Jodblei* löst sich sogleich in reichlicher Menge zu einer farblosen Flüssigkeit. Mit *Kupferoxydulhydrat* entsteht nach und nach eine fast farblose Flüssigkeit, welche beim Erhitzen orangerothes, in Schwefelmetall übergehendes Oxydul absetzt. Kupferoxydhydrat löst sich leicht in der Kälte und wird beim Erwärmen theilweise wieder gefällt. *Rothes Quecksilberjodid* löst sich äufserst leicht und die farblose Lösung setzt bei vorsichtigem Erhitzen die (ganz jodfreie) rothe Modification des Schwefelquecksilbers ab. *Schwefels. Kalk* löst sich in unterschwefligs. Natron leichter als in Wasser, dagegen scheinen oxals. und kohlens. Kalk, kohlens. Blei, schwefels. Baryt und -Strontian ganz unlöslich zu sein.

A. Froehde (1) hat darauf aufmerksam gemacht, dafs unterschwefligs. Natron sich an der Stelle eines Gemenges von Schwefel und kohlens. Alkali in allen Fällen anwenden läfst, in welchen durch Reaction auf trockenem Wege Schwefelverbindungen erzeugt werden sollen. — Bezüglich der Einwirkung des unterschwefligs. Natrons auf Cyanverbindungen vgl. den Bericht über organische Chemie.

Nach N. Neese (2) erfordert 1 Theil phosphors. Natron ($2\,NaO, HO, PO_5 + 24\,HO$) bei 15° 6,7 Th., bei 20° 5,8 Th. und bei 25° 3,2 Th. Wasser zur Lösung. Die

(1) Pogg. Ann. CXIX, 317; Chem. Centr. 1863, 698; Bull. soc. chim. VI, 26; Dingl. pol. J. CLXX, 116; Chem. News VIII, 111, 137. — (2) Russ. Zeitschr. Pharm. I, 101; Arch. Pharm. CXIII, 212; Chem. Centr. 1864, 64.

bei 15° gesättigte Lösung schied bei 18stündiger Abkühlung auf 12° keine Krystalle ab. Neese hält hiernach die frühere Annahme, dafs dieses Salz sich in 4 Th. kalten und 2 Th. heifsen Wassers löse, für richtiger als Ferrein's Angaben (1), welche Folgerung Wittstein (2) jedoch bestreitet. — Das Salz 2 NaO, HO, PO_5 + 14 HO löst sich nach Neese bei 23° in 8 Th. Wasser. — Poggiale (3) hat von Neese's Mittheilung Veranlassung genommen, an Seine im Jahre 1844 veröffentlichten Löslichkeitsbestimmungen zu erinnern. Wir theilen dieselben, da sie in die deutsche Literatur nicht übergegangen zu sein scheinen (4), hier gleichfalls mit. Es wurde bestimmt die Löslichkeit des bei 100° getrockneten phosphors. Natrons 2 NaO, HO, PO_5; des wasserfreien pyrophosphors. Natrons 2 NaO, PO_5 und des krystallisirten pyrophosphors. Salzes 2 NaO, PO_5 + 10 HO. 100 Wasser lösen bei der Temperatur t° : Natriumsalze.

t°	2 NaO, HO, PO_5	2 NaO, PO_5	2 NaO, PO_5 + 10 HO
0°	1,55	3,16	5,41
10	4,10	3,95	6,81
20	11,08	6,28	10,92
30	19,95	9,95	18,11
40	30,88	13,50	24,97
50	43,31	17,45	33,25
60	55,29	21,83	44,07
70	68,72	25,62	52,11
80	81,29	30,04	63,40
90	95,02	35,11	77,47
100	108,20	40,26	93,11
106,2	114,43	—	—

Nach H. Rose (5) können die von Bunsen (6) beobachteten Subchloride des Kaliums und Natriums auch durch Zusammenschmelzen der gewöhnlichen Chlorverbindung mit dem Metall im Wasserstoffstrom erhalten Kalium- und Natriumsubchlorid.

(1) Jahresber. f. 1858, 117. — (2) Vierteljahrsschr. pract. Pharm. XII, 226; Arch. Pharm. CXV, 48; Chem. Centr. 1864, 303. — (3) J. pharm. [3] XLIV, 273; vgl. auch Jahresber. f. 1854, 296. — (4) Nur theilweise in Berzelius' Jahresber., XXV, 31. — (5) In der S. 176 angef. Abhandl. — (6) Jahresber. f. 1861, 174.

werden. Die Kaliumverbindung ist dunkelblau, die des Natriums graublau; mit Wasser zerlegen sich beide unter Wasserstoffentwickelung in Chlormetall und Alkalihydrat. Rose legt diesen Verbindungen, indem Er die Atomgewichte der Alkalimetalle halb so hoch nimmt als die in diesem Berichte benutzten, die Formeln K_4Cl und Na_4Cl bei und bezeichnet sie als Quadrantchloride. Vgl. S. 177.

Hyperoxyde der Alkalimetalle.

B. C. Brodie (1) hat Seine Untersuchungen (2) über Oxydation und Reduction durch alkalische Hyperoxyde im Zusammenhang und mit den Belegen veröffentlicht.

Lithium. Kohlens. Lithion.

Zur Darstellung des Lithions aus Lepidolith empfiehlt A. Lunglmayr (3) folgendes Verfahren : 4 Th. des sehr feingepulverten Minerals werden mit 1 Th. Kalkhydrat gemengt anhaltend geglüht, das Glühproduct gepulvert, mit Wasser zum Brei angerührt und zwei Th. englischer Schwefelsäure zugesetzt. Nach mehrtägiger Einwirkung, während welcher durch zeitweiligen Zusatz von Wasser die schnell fest werdende Masse feucht zu erhalten ist, wird dieselbe in Wasser zerrührt, mit Kalkmilch bis zur alkalischen Reaction versetzt und durch ein Tuch filtrirt. Der Rückstand ist zur völligen Erschöpfung wiederholt mit Wasser auszukochen und liefert hierbei verdünnte lithionhaltige Lösungen, die bei einer folgenden Darstellung als Wasser benutzt werden. Die concentrirteren Auszüge und Waschwasser werden auf $^1/_3$ ihres Volums verdampft, vom ausgeschiedenen Gyps getrennt, der Kalkgehalt dann durch kohlens. Natron in gelinder Wärme gefällt und das Filtrat unter weiterem Zusatz von kohlens. Natron zur Abscheidung des kohlens. Lithions anhaltend gekocht. Letzteres ist in bekannter Weise zu reinigen.

Rubidium und Cäsium.

L. Grandeau (4) hat die Ergebnisse Seiner bisherigen

(1) Phil. Trans. 1862, I, 837; Pogg. Ann. CXX, 294; Chem. Soc. J. [2] I, 316. — (2) Jahresber. f. 1861, 104; f. 1862, 115. — (3) N. Jahrb. Pharm. XX, 272; Dingl. pol. J. CLXXI, 293. — (4) Ann. chim. phys. [3] LXVII, 155.

Forschungen über die Verbreitung des Rubidiums und Cäsiums in einer umfangreichen Abhandlung zusammengestellt, aus welcher wir dem, was in früheren Berichten (1) bereits angeführt wurde, noch Folgendes nachtragen. — Neben Lithium wurde auch Cäsium und Rubidium aufgefunden in den Mineralwassern von Vichy, Mont Dore und Bourbonne-les-Bains, und zwar enthält dieses letztere, bei weitem das reichste an den neuen Metallen, in 1 Liter 0,034 Grm. Chlorkalium, 0,032 Grm. Chlorcäsium und 0,019 Grm. Chlorrubidium. Die Mineralwasser von Salins, Contrexéville und Pont-à-Mousson enthalten Lithion, aber weder Cäsium noch Rubidium. — Einen nicht unerheblichen Cäsium- und Rubidiumgehalt zeigen auch die Mutterlaugen der Saline von Villefranche; die Salinen des östlichen Frankreichs sowie die Mutterlauge der Salzgärten des südlichen Frankreichs (d. h. des Meerwassers) enthalten dagegen die neuen Metalle nicht. — Gröfsere Mengen von Chlorrubidium hat Grandeau aus den Rückständen von der Raffinirung des Salpeters und aus der Mutterlauge, welche bei der Verarbeitung der Runkelrübenpotasche und ihrer Nebenproducte erhalten wird, auf dem von Bunsen vorgeschriebenen Wege (2) gewonnen und zur Darstellung einiger noch nicht beschriebenen Rubidiumsalze verwandt. Das hierzu erforderliche kohlens. Rubidiumoxyd erhielt Derselbe nach folgendem einfachen Verfahren: Man erwärmt die Chlorverbindung mit überschüssiger Salpetersäure bis zur vollständigen Verwandlung in salpeters. Salz, verdampft zur Trockne und erhitzt die trockene Salzmasse in einer Platinschale mit einem genügenden Ueberschufs von Oxalsäure, zuletzt unter Zusatz von wenig Weinsäure. Die Zersetzung ist bei verhältnifsmäfsig niedriger Temperatur vollständig; das durch Auflösen, Filtriren und Abdampfen erhaltene

Rubidium und Cäsium.

(1) Jahresber. f. 1861, 181; f. 1862, 117 ff. — (2) Jahresber. f. 1862, 118.

Rubidium und Cäsium.

und durch Behandeln mit siedendem absolutem Alkohol von einem Cäsiumgehalte befreite kohlens. Salz stimmt in allen Eigenschaften mit dem von Kirchhoff und Bunsen beschriebenen überein. Grandeau hat weiter folgende Rubidiumsalze dargestellt und analysirt : *Zweifach-chroms. Rubidiumoxyd*, RbO, $2 CrO_3$, kann durch Uebersättigen einer Lösung von kohlens. Rubidiumoxyd mit Chromsäure in der Wärme oder durch Schmelzen von salpeters. oder kohlens. Salz mit Chromoxyd, Auflösen der Schmelze und Verdampfen erhalten werden. Es bildet grofse harte Krystalle vom Ansehen und wahrscheinlich auch der Krystallform des entsprechenden Kalisalzes; aus der Mutterlauge schiefst zuletzt das neutrale Salz an. *Oxals. Rubidiumoxyd*, RbO, $C_2O_3 + HO$, und *zweifach-oxals. Salz*, RbO, $2 C_2O_3 + HO$. Letzteres giebt, in verdünnter Salpetersäure gelöst, bei freiwilligem Verdunsten grofse Krystalle des vierfachsauren Salzes (1). *Essigs. Rubidiumoxyd*, RbO, $C_4H_3O_3$, krystallisirt in perlmutterglänzenden Blättchen. *Saures weins. Rubidiumoxyd*, RbO, HO, $C_8H_4O_{10}$, ist isomorph mit saurem weins. Kali. *Weins. Antimonoxyd Rubidiumoxyd*, RbO, SbO_3, $C_8H_4O_{10} + HO$. Kocht man das saure weins. Salz mit Antimonoxyd und Wasser längere Zeit und filtrirt kochend, so scheiden sich beim Erkalten undeutlich krystallinische Krusten eines (nicht näher untersuchten) Salzes ab, die nur wenig Antimonoxyd enthalten. Die Mutterlauge wird beim Verdampfen zu einer amorphen Masse und giebt nur bei längerem Stehen mit wenig Wasser Krystalle, die mit dem gewöhnlichen Brechweinstein isomorph sind und wie dieser an der Luft ihre Durchsichtigkeit verlieren. *Weins. Eisenoxyd-Rubidiumoxyd* bildet sich beim Kochen von Eisenoxyd mit saurem

(1) Ueber die Krystallform des neutralen chroms., des neutralen oxals. und des 2fach-oxals. Rubidiumoxydes vgl. Jahresber. f. 1862, 124 ff.; die dort für das letztere Salz gegebene Formel ist als irrthümlich zu streichen.

weins. Rubidiumoxyd und wird durch Verdampfen der Lösung in goldgelben Krystallen des geraden rhombischen Systems mit hemiëdrischen Flächen erhalten. Rubidium und Cäsium.

Nach R. Böttger (1) ist das Nauheimer Mutterlaugen- oder Badesalz das wohlfeilste und reichhaltigste Material zur Gewinnung von Cäsium und Rubidium. Ein Pfund lieferte 2 Drachmen 9 Gran des Gemenges von Cäsium- und Rubidiumplatinchlorid. Dasselbe enthält auch Thallium (vgl. dieses).

Das Rubidium läfst sich nach Bunsen (2) auf ähnliche Weise wie Kalium aus verkohltem weins. Rubidiumoxyd reducirt erhalten. 75 Grm. Salz geben etwa 5 Grm. Metall. Dasselbe ist silberglänzend, weifs mit einem Stich in's Gelbe; es läuft an der Luft augenblicklich mit einer blaugrauen Suboxydhaut an und entzündet sich nach wenigen Augenblicken, noch leichter als Kalium. Es ist bei —10° noch weich wie Wachs, schmilzt bei 38°,5 und verwandelt sich noch unter der Glühhitze in einen blauen Dampf, der einen Stich in's Grünliche zeigt. Das spec. Gew. ist annähernd 1,52. Das Metall ist bedeutend electropositiver als Kalium, wenn es mit diesem durch angesäuertes Wasser zu einer Kette verbunden wird. Auf Wasser entzündet es sich unter stürmischer Wasserstoffentwickelung mit einer Flamme, die von der des Kaliums nicht zu unterscheiden ist. Es verbrennt in Chlor-, Brom-, Jod-, Schwefel- und Arsenik-Dampf mit lebhafter Feuererscheinung und bringt dieselben Reductionserscheinungen hervor, wie Kalium. Rubidium.

(1) Beglückwünschungsschrift des Frankf. physik. Vereins zur Jubelfeier des 100jährigen Bestehens der Senkenberg'schen Stiftung 1863, 1; Ann. Ch. Pharm. CXXVII, 368; CXXVIII, 240; J. pr. Chem. LXXXIX, 378; XC, 145; Chem. Centr. 1863, 669. — (2) Ann. Ch. Pharm. CXXV, 367; Zeitschr. Chem. Pharm. 1863, 159; J. pr. Chem. LXXXVIII, 447; Compt. rend. LVI, 188; Ann. ch. phys. [3] LXIX, 234; Bull. soc. chim. V, 65; N. Arch. ph. nat. XVI, 231; Chem. News VII, 145; im Ausz. Vierteljahrsschr. pr. Pharm. XIII, 113.

Rubidium.

Th. Reifsig (1) hat einige Rubidiumverbindungen untersucht. *Chlors. Rubidiumoxyd*, RbO, ClO_5, durch Zersetzung des schwefels. Salzes mit chlors. Baryt erhalten, bildet kleine, nicht mefsbare Krystalle von prismatischem Habitus. Es ist luftbeständig und schmeckt unangenehm salzig kühlend. 100 Th. Wasser lösen bei 4°,7 2,8 Th., bei 13° 3,9 Th., bei 18°,2 4,9 Th. und bei 19° 5,1 Th. des Salzes. *Jodrubidium*, RbJ, durch Lösen des kohlens. Rubidiumoxyds in Jodwasserstoffsäure erhalten, krystallisirt in luftbeständigen glänzenden Würfeln mit untergeordnet auftretenden Octaëderflächen und der Spaltung nach den Würfelflächen. 100 Th. Wasser lösen unter Temperaturerniedrigung bei 6°,9 137,5 Th. und bei 17°,4 152 Th. des Salzes. *Bromrubidium*, RbBr, krystallisirt in derselben Form und ist ebenfalls luftbeständig. 100 Th. Wasser lösen bei 5° 98 Th., bei 16° 104,8 Th. des Salzes. *Cyanrubidium* läfst sich nicht rein darstellen, sofern Blausäure mit ätzendem Rubidiumoxyd in alkoholischer Lösung gemischt kleine, sehr rasch unter dunkler Färbung sich zersetzende Würfel absetzt. *Bors. Rubidiumoxyd*, RbO, $2\,BoO_3 + 6\,HO$, setzt sich aus einer heifsen Lösung von 2 Aeq. Borsäure und 1 Aeq. kohlens. Rubidiumoxyd bei 6° in kleinen, tafelförmigen, dem rhombischen System angehörenden Krystallen von der Combination : $0P . \infty P . \infty\check{P}\infty$. ab, an denen $\infty P : \infty P = 82^\circ 23'$ und $\infty P : \infty\check{P}\infty = 131^\circ 4'$ gemessen wurde. Das Salz ist luftbeständig, in heifsem Wasser löslicher als in kaltem und schmeckt laugenhaft.

Cäsium.

S. W. Johnson und O. D. Allen (2) haben das Atomgewicht des Cäsiums bestimmt. Sie benutzten dazu

(1) Ann. Ch. Pharm. CXXVII, 33; im Ausz. J. pr. Chem. XCI, 63; Chem. Centr. 1863, 1076; Bull. soc. chim. VI, 180. — (2) Sill. Am. J. [2] XXXV, 94; Phil. Mag. [4] XXV, 196; Chem. News VII, 110; J. pr. Chem. LXXXIX, 154; Zeitschr. Chem. Pharm. 1863, 216; Zeitschr. anal. Chem. II, 4; im Ausz. Bull. soc. chim. V, 550; Chem. Centr. 1863, 685.

Chlorcäsium, welches Sie aus dem durch wiederholtes Umkrystallisiren bereits rein dargestellten sauren weins. Cäsiumoxyd durch Fällen mit Platinchlorid, Auswaschen des Niederschlages, Reduciren im Wasserstoffstrom, Auslaugen und Verdampfen unter Zusatz von Salzsäure erhalten hatten und theilweise selbst zum zweiten- und drittenmal mit Platinchlorid fällten und aus dem Doppelsalz wieder isolirten. Im Mittel von vier fast völlig übereinstimmenden Versuchen fanden Sie 21,045 pC. Chlor, woraus (Ag = 107,94; Cl = 35,46) das Atomgewicht des Cäsiums = 133,036, in runder Zahl = 133 folgt. — Die Alkalimetalle lassen sich demnach in 2 Triaden Cäsium.



Li . Na . K und K . Rb . Cs

einreihen, in welchen beiden Kalium als extremes Glied auftritt.

Johnson und Allen fanden das Chlorcäsium nicht zerfliefslich und kaum hygroscopisch. Es läfst sich über der Gasflamme nicht ohne Verlust durch Verflüchtigung schmelzen; in trockener Luft verändert es sich dabei nicht, in feuchter giebt es während des Schmelzens Salzsäure aus und reagirt dann alkalisch. — Johnson und Allen haben ferner das Spectrum des Cäsiums beschrieben und aufser den von Kirchhoff und Bunsen verzeichneten 11 Linien 7 neue aufgeführt, welche Sie jedoch Selbst nur bei Abwesenheit aller fremden Substanzen für characteristisch halten.

Bunsen (1) hat die Atomgewichtsbestimmung des Cäsiums wiederholt, da Seine frühere (2), in der von Kirchhoff und Bunsen veröffentlichten Abhandlung mitgetheilte, nur als eine vorläufige gegeben war. — Zur Darstellung eines von Rubidium völlig freien Cäsiumsalzes

(1) Pogg. Ann. CXIX, 1; J. pr. Chem. LXXXIX, 476; Zeitschr. anal. Chem. II, 161; Chem. Centr. 1863, 685; Ann. ch. phys. [3] LXIX, 235; Phil. Mag. [4] XXVI, 241; Sill. Am. J. [2] XXXVI, 413; Chem. News IX, 2. — (2) Jahresber. f. 1861, 178.

Cäsium. benutzte Bunsen die Eigenschaft des neutralen weins. Cäsiumoxydes, an der Luft zu zerfließsen, während das saure weins. Rubidium- und Cäsiumsalz luftbeständig sind; die auf dieses Princip gestützte Trennung gelingt auch mit geringen Mengen noch sehr gut in folgender Weise: Nachdem man in einer Probe des von Kalium, Natrium und Lithium völlig freien Gemenges von Chlorcäsium und Chlorrubidium den Rubidiumgehalt durch eine Chlorbestimmung ermittelt hat, verwandelt man die Chlorverbindungen in kohlens. Salze, setzt der Lösung derselben etwas mehr Weinsäure zu als erforderlich ist, um neutrales weins. Cäsiumoxyd und saures weins. Rubidiumoxyd zu erhalten, verdampft zur Trockne und bringt die Salzmasse in einem Trichter, in welchem sich ein Papierfilterchen befindet, in eine mit Wasserdampf gesättigte Atmosphäre. Eine concentrirte Lösung des neutralen Cäsiumsalzes tropft ab; das Rubidium bleibt vollständig als saures weins. Salz auf dem Filtrum zurück. Ersteres wird wieder in die Chlorverbindung übergeführt und zur Beseitigung eines aus der Weinsäure stammenden Kalium- und Lithiumgehaltes so oft der früher beschriebenen (1) Behandlung unterworfen, bis sich die Zusammensetzung der Chlorverbindung constant zeigt. — Für Chlorcäsium, welches auf diese Weise gereinigt war, fand Bunsen den Chlorgehalt im Mittel aus drei fast völlig übereinstimmenden Versuchen = 21,0513 pC., woraus das Atomgewicht des Cäsiums = 132,99, in runder Zahl 133 folgt. — Auch dieses reinste Chlorcäsium fand übrigens Bunsen, im Widerspruch mit Johnson's und Allen's Angaben, an feuchter Luft in hohem Grade zerfließslich; in trockener Luft verdunstet die Flüssigkeit wieder zu einer trockenen Salzmasse. — S. W. Johnson hat später (2) die Richtigkeit dieser Beobachtung bestätigt. Er sah reines Chlorcäsium an einem warmen Augusttage

(1) Jahresber. f. 1861, 178. — (2) Sill. Am. J. [2] XXXVI, 414; Chem. News IX, 2.

in kurzer Zeit zerfliefsen, während es bei 12stündigem Aussetzen an die Luft im September bei 15°,6 C. trocken blieb. Johnson's und Allen's gemeinschaftliche Beobachtungen waren an einem kalten Novembertage gemacht. — Mercer (1) hat gleichfalls, wie Frankland ohne nähere Angaben mittheilt, für das Atomgewicht des Cäsiums die Zahl 133 gefunden. Derselbe macht darauf aufmerksam, dafs die Atomgewichte der Alkalimetalle sehr annähernd der allgemeinen Formel n 16 + 7 entsprechen und n bei den bis jetzt bekannten Gliedern mit den Werthen 0, 1, 2, 5 und 8 auftritt. Cäsium.

L. Grandeau (2) folgert aus einer Reihe vergleichender Versuche über die Wirkung in das Blut (in die Jugularvene) eingespritzter Alkalisalze, dafs Natrium- und Rubidiumsalze auch bei stärkeren Dosen ganz unschädlich sind, dafs aber Kaliumsalze (Chlorkalium, kohlens. und salpeters. Kali) sehr giftig wirken und selbst bei geringen Dosen (0,2 bis 1,5 Grm.) plötzlichen Tod bedingen, wenn sie in der oben erwähnten Form in den Organismus eingeführt werden. Wirkung von Alkalisalzen.

Nach Ch. Lauth (3) verwandelt sich Schwefelbaryum beim Glühen im Wasserdampfstrom nach der Gleichung: $BaS + 4HO = BaSO_4 + 4H$ unter Wasserstoffentwickelung in schwefels. Baryt und verhält sich demnach nicht wie Schwefelcalcium, welches unter denselben Umständen in Aetzkalk und Schwefelwasserstoff zerfällt. Baryum.

Laneau (4) hat die Darstellung von unterschwefligs. Kalk nach bekannten Methoden (5) beschrieben. 400 Th. Aetzkalk, 1000 Th. Schwefel und 4000 Th. Wasser gaben Ihm 700 Th. krystallisirtes Salz ($CaO, S_2O_2 + 6HO$). Aus 150 Th. schwefligs. Kalk, 90 Th. Schwefel und 500 Th. Calcium. Unterschwefligs. Kalk.

(1) Chem. News VIII, 18. — (2) Instit. 1863, 331. — (3) Bull. soc. chim. V, 249; Chem. Centr. 1863, 880. — (4) Aus Journal de chimie médicale IX, 150 durch Russ. Zeitschr. Pharm. II, 327. — (5) L. Gmelin's Handbuch, 4. Aufl., II, 197.

Wasser erhielt Er durch wenigstens 24stündige Digestion bei 30° bis 40° 65 Th. Salz.

Magnesium. H. Sainte-Claire Deville und H. Caron (1) haben Ihre neueren Erfahrungen über Darstellung und Eigenschaften des Magnesiums mit Ihren früheren Beobachtungen (2) in einer Abhandlung zusammengestellt, welcher wir Folgendes entnehmen. — Zur Darstellung dieses Metalls wenden Sie jetzt eine Mischung von 600 Grm. geschmolzenem gepulvertem Chlormagnesium, 480 Grm. gepulvertem Flufsspath (der durch kalte Digestion mit concentrirter Schwefelsäure und nachheriges Auswaschen mit Wasser von dem gewöhnlichen Phosphorsäuregehalt befreit und durch gelindes Glühen völlig entwässert wurde) und 230 Grm. in Stücke zerschnittenem Natrium an, die in der bekannten Weise zusammengeschmolzen wird. Die geschmolzene Masse, in welcher das Magnesium in mikroscopischen Theilchen suspendirt ist, wird vom Feuer entfernt und, indem man von Zeit zu Zeit eine kleine Menge gepulverten Flufsspaths zusetzt, anhaltend mit einem blanken eisernen Stabe umgerührt, wodurch sich das Metall zu einer oder mehreren Kugeln vereinigt. — Zum Umschmelzen des rohen Magnesiums fanden Deville und Caron eine Mischung von 6 Th. Chlornatrium und 7,5 Th. Chlorkalium am besten geeignet; das Metall schwimmt in der geschmolzenen Masse und sinkt im Augenblick ihres Erstarrens darin zu Boden. Völlig rein (von Kohle, Silicium und Stickstoffmagnesium frei) wird es übrigens nur durch Destillation erhalten (der dazu geeignete Apparat ist in der Abhandlung abgebildet). — Bezüglich des von Briegleb und Geuther beschriebenen Stickstoffmagnesiums (3) erinnern Deville und Caron daran, dafs Sie die Existenz desselben schon

(1) Ann. ch. phys. [3] LXVII, 340; Chem. Centr. 1863, 993. — (2) Jahresber. f. 1857, 148. — (3) Jahresber. f. 1862, 104.

1857 erkannt und über seine Zusammensetzung, die Sie aus den Zersetzungsproducten erschlossen, Mittheilung gemacht hatten (1). Gewöhnlich ist diese Verbindung im rohen Magnesium enthalten und veranlafst bei Zutritt von feuchter Luft unter Bildung von Magnesia die Entwickelung von Ammoniak; bei der Destillation sublimirt sie in gelben sehr vergänglichen Nadeln auf dem Metall (2). Chlormagnesium fanden Deville und Caron so flüchtig wie Chlorzink; bei starker Rothglühhitze läfst es sich im Wasserstoffstrom im Porcellangefäfse destilliren; ein kleiner Rückhalt von Salmiak haftet demselben von der Darstellung hartnäckig an und veranlafst bei der Ausscheidung des Metalls die Bildung von Stickstoffmagnesium.

Magnesia.

Vermischt man, nach K. Kraut (3), eine auf 6 Aeq. Magnesiasalz 1 Aeq. eines Eisenoxydsalzes enthaltende Lösung mit Kalilauge von 1,1 spec. Gew. durch Eingiefsen in letztere und kocht einige Stunden, so wird der Anfangs braune Niederschlag allmälig weifs und behält auch beim Trocknen diese Farbe. Seine Zusammensetzung entspricht bei 120° der Formel Fe_2O_3, $6 MgO + 9 HO$; bei 210° entweicht die Hälfte des Wassers. Er zieht Kohlensäure aus der Luft an, färbt sich mit Schwefelammonium erst nach 24 Stunden grün und wird durch Ammoniak nicht verändert. Durch Salmiak wird er in der Wärme unter Rücklassung von Eisenoxyd zersetzt.

Magnesiasalze.

Unterschwefligs. Magnesia kann nach einer vorliegenden Mittheilung (4) durch längere Digestion in gelinder Wärme von 37 Th. krystallisirter schwefels. Magnesia, in dem fünffachen Gewicht Wasser gelöst, mit der nöthigen Menge von unterschwefligs. Baryt (etwa 40 Th.), Filtriren

(1) Notice des travaux de M. H. Sainte-Claire Deville, Paris 1857. — (2) Vgl. auch Jahresber. f. 1862, 104 Anmerk. — (3) Arch. Pharm. [2] CXVI, 36; im Ausz. Zeitschr. Chem. Pharm. 1863, 360. — (4) Aus Hager's pharmaceut. Centralhalle durch Russ. Zeitschr. Pharm. II, 330.

Magnesiasalze. und Verdunsten der Lösung bei 25° in flachen Schalen leicht in reinen Krystallen ($MgO, S_2O_2 + 6 HO$) erhalten werden. Die Ausbeute beträgt, wenn der Rückstand genügend ausgewaschen und diese verdünntere Lösung ebenfalls, zuerst bei 40°-50°, verdunstet wurde, 36-37 Th. Der erforderliche unterschwefligs. Baryt ist durch Fällen einer concentrirten Chlorbaryumlösung mit unterschwefligs. Natron darzustellen. — Erhitzen von schwefligs. Magnesia mit Wasser und Schwefel (1) liefert nur schwierig ein von schwefligs. und schwefels. Salz freies Präparat.

Durch Marignac's (2) Bestimmung der aus übersättigten Lösungen sich ausscheidenden Krystalle von $MgO, SO_3 + 7 HO$, als *rhomboëdrische*, wurde das Bittersalz für trimorph gehalten, insofern das gewöhnliche Bittersalz *rhombisch* ist und dasselbe Salz mit Eisenvitriol im *monoklinometrischen* System zusammenkrystallisirt. H. Kopp (3) hat nun diesen Trimorphismus wieder auf einen Dimorphismus zurückgeführt, indem Er aus den Uebereinstimmungen der Winkel und aus den Symmetrieverhältnissen der Flächen zeigte, daſs Marignac's rhomboëdrische Gestalten des Bittersalzes durch Vorwalten von $+ P \infty$ gebildete monoklinometrische Tafeln sind, an denen das vermeintliche Rhomboëder $R = \infty P . 0P$, und $0 R = + P \infty$ ist und so Combinationen bildet, wie sie Kopp bereits früher (4) vom Eisenvitriol beschrieben hatte. Bezüglich der Erscheinung, daſs die monoklinometrischen Formen des Eisenvitriols sich aus normal gesättigten Lösungen bilden, während die damit isomorphen, beim Herausnehmen aus der Lösung trüb werdenden Krystalle des Bittersalzes nur in übersättigten Lösungen entstehen, verweist Kopp auf ein analoges Verhalten des

(1) L. Gmelin's Handbuch, 4. Aufl., II, 231. — (2) Vgl. Jahresber. f. 1857, 150. — (3) Ann. Ch. Pharm. CXXV, 369; Chem. Centr. 1863, 1072; Bull. soc. chim. V, 601. — (4) H. Kopp's Einleitung in die Krystallographie 1. Aufl., 293; 2. Aufl., 307.

Eisen- und Manganchlorürs (MCl + 4HO), von denen letzteres nach Rammelsberg und Marignac nicht in seinen Formen mit ersterem übereinstimmt, nach Marignac jedoch ebenfalls in unbeständigen, mit ersterem isomorphen Krystallen aus einer durch Eindampfen übersättigten Lösung erhalten werden kann.

Aluminium. Thonerde.

Nach Versuchen von J. Hanamann (1) bedarf Thonerdehydrat (wasserfrei gedacht) 18752 Th. 4procentiges wässeriges Ammoniak zur Lösung. Bei Gegenwart von Salmiak wird die Löslichkeit auf unwägbare Spuren der aufgenommenen Thonerde vermindert.

Kryolith.

Fein zerriebener Kryolith löst sich nach L. Schuch (2) in einem grofsen Ueberschufs verdünnter heifser Natronlauge und wird daraus durch Kohlensäure mit unveränderter Zusammensetzung wieder gefällt. Kocht man Kryolithpulver mit concentrirter Natronlauge in Gefäfsen von Platin oder Eisen, so geht nur die Thonerde in Lösung, während Fluornatrium nebst unzersetztem Mineral zurückbleibt. Das in 25 Th. heifsen wie kalten Wassers lösliche Fluornatrium läfst sich nach dem Abtropfen der Lauge in Würfeln oder (bei Anwesenheit von kohlens. Natron) in Octaëdern krystallisirt erhalten. Ein Thonerdegehalt der Lösung kann durch kiesels. Natron entfernt und der Ueberschufs des letzteren durch Kohlensäure zersetzt werden. Schmilzt man Kryolithpulver bei stärkster Weifsglühhitze in einem Platingefäfs unter Ueberleiten von Wasserdampf, so bleibt, indem alles Fluor und Fluornatrium entweicht, reine Thonerde als weifse, beim Zerdrücken in glänzende hexagonale Krystallblättchen sich verwandelnde Masse zurück. Ebenso verhält sich reines, durch Sublimation krystallisirtes Fluoraluminium. Die entstehende Thonerde behält die Form der Krystalle.

(1) Vierteljahrsschr. pr. Pharm. XII, 527. — (2) Ann. Ch. Pharm. CXXVI, 108; J. pr. Chem. XC, 68; Chem. Centr. 1863, 816.

Thorium. Thorerde.

J. J. Chydenius (1) hat eine Anzahl von Verbindungen des Thoriums untersucht. Das aus dem Chlorür durch Kalium oder Natrium reducirte *Thoriummetall* ist ein dunkelgraues Pulver von dem spec. Gew. 7,657 bis 7,795. Es verbrennt an der Luft mit starkem Glanz, zersetzt das Wasser nicht, löst sich leicht in Salpetersäure, schwer in Salzsäure und nur in der Wärme in Schwefelsäure. Zur Darstellung der Thorerde aus dem Orangit wird dieser mit Salzsäure zersetzt und aus der von Kieselsäure und Blei befreiten Lösung die Erde mit Ammoniak gefällt. Durch wiederholtes Lösen in Salzsäure und Fällen aus fast neutraler Flüssigkeit mit heifs gesättigter Lösung von schwefels. Kali (oder mit Oxalsäure) erhält man sie rein. Die durch Glühen des Hydrats erhaltene wasserfreie Thorerde ist graugelb; durch Schmelzen mit Borax im Porcellanofen entstehen quadratische, wahrscheinlich dem Zinnstein und Rutil isomorphe Krystalle von dem spec. Gew. 9,077 bis 9,20 (2). Das Hydrat ist in den meisten Säuren (mit Ausnahme von Oxal-, Molybdän- und Flufssäure) leicht löslich. Die wasserfreie Erde löst sich kaum in Salzsäure und in Schwefelsäure nur bei längerem Erhitzen auf den Siedepunkt der letzteren. Alle (weinsäure- und citronensäurefreien) Lösungen werden durch Kali, Natron, Ammoniak und kohlens. Baryt vollständig gefällt. Der leicht auszuwaschende Niederschlag ist in ätzenden Alkalien unlöslich, in kohlens. Alkalien löslich. Aus schwach sauren Lösungen wird die Erde durch schwefels. Kali oder Oxalsäure vollständig gefällt. Beim Kochen mit unterschwefligs. Natron schlägt sich ein Gemenge von unterschwefligs. Thorerde und Schwefel nieder, jedoch ist die

(1) Aus der Abhandl. : kemisk undersökning of Thorjord och Thorsalter, Helsingfors 1861 in Pogg. Ann. CXIX, 43; gekürzt in J. pr. Chem. LXXXIX, 464; im Ausz. Bull. soc. chim. VI, 130; Chem. Centr. 1863, 712; theilweise auch in Zeitschr. anal. Chem. II, 365, 475. — (2) Vgl. Jahresber. f. 1860, 134.

Thorerde.

Fällung nicht ganz vollständig. (Ceroxydul wird unter diesen Umständen nicht gefällt.) Von Titan- und Niobsäure trennt man die Thorerde durch Oxalsäure; durch schwefels. Kali wird die Niobsäure theilweise mit gefällt. *Schwefelthorium*, ThS, bildet sich beim Glühen von Thorerde in einem Gemenge von Wasserstoffgas und Schwefelkohlenstoffdampf. Es ist schwarz, wird beim Reiben grau, metallglänzend, verwandelt sich beim Rösten in Thorerde und wird von Salzsäure gar nicht, von Salpetersäure schwer angegriffen. In Königswasser löst es sich vollständig. Beim Schmelzen mit Kalihydrat geht es in Thorerde, beim Erhitzen in Chlorgas in Chlorthorium über, beim Glühen in Wasserstoff wird es nicht verändert. Sein spec. Gew. ist 8,29. In schwächerer Glühhitze entsteht bei seiner Darstellung ein Oxysulfuret, wahrscheinlich ThS + 2 ThO. — Beim Glühen in Ammoniak oder in einem Gemenge desselben mit Wasserstoff erleidet die Thorerde keine Veränderung. Ein Gemenge von Chlorthorium und Salmiak verwandelt sich beim Erhitzen in salzs. Gas in ein weifses, lockeres Pulver, welches nach dem Auswaschen mit Wasser wie Thorerde sich verhält, welcher etwas einer Stickstoffverbindung beigemischt ist. — Eine Lösung von Thorerde in Salzsäure hinterläfst beim Verdunsten eine nicht krystallirende Salzmasse, welche beim Erhitzen in Thorerde übergeht. Glüht man ein Gemenge der Erde mit Kohle im Chlorstrom, so entsteht *Chlorthorium*, ThCl, als weifses, krystallinisches oder pulveriges Sublimat, welches bei 440° noch nicht flüchtig ist und leicht Wasser anzieht. Die leicht veränderlichen Krystalle sind rechtwinkelig vierseitige Tafeln, deren Randzuschärfung unter etwa 129°7′ und 143°8′ gegen die Tafelfläche geneigt ist. *Chlorthorium-Chlorammonium*, ThCl, $2\,NH_4Cl + 4\,HO$, bildet sich beim Erhitzen einer trockenen Mischung von salzs. Thorerde und Salmiak in salzs. Gas, Lösen in Wasser und Verdampfen unter der Luftpumpe. *Jodthorium* ist schwer krystallisirbar und färbt

Thorerde. sich am Licht braun. *Fluorthorium*, ThFl + 2 HO, ist ein gallertartiger, in Wasser und Flufssäure unlöslicher Niederschlag, der bei 200° den Wassergehalt nur unvollständig verliert und beim Glühen in Thorerde übergeht. *Fluorthorium-Kalium*, 2 ThFl, KFl + 4 HO, entsteht beim Kochen von frisch gefälltem Thorerdehydrat mit einer concentrirten Lösung von Fluorwasserstoff-Fluorkalium und freier Säure als schweres feines Pulver. Aus einer Lösung von Thorerde in Salzsäure wird durch Fluorwasserstoff-Fluorkalium die Verbindung 4 ThFl, KFl + HO gefällt. *Kohlens. Thorerde*, 4 ThO, CO_2 + 4 HO, entsteht bei Behandlung von in Wasser vertheiltem Hydrat mit Kohlensäure oder beim Fällen von salzs. Thorerde mit (nicht überschüssigem) kohlens. Natron als amorph eintrocknender Niederschlag. *Salpeters. Thorerde* krystallisirt nicht. *Schwefels. Thorerde*, 2 (ThO, SO_3) + 9 HO, krystallisirt langsam aus einer bei 10° bis 15° verdunsteten Lösung in durchscheinenden monoklinometrischen Krystallen, welche die Combination $\infty P \,.\, (P\infty) \,.\, \infty P\infty \,.\, (\infty P\infty) \,.\, 0P$ zeigten und aus den Winkeln $\infty P : \infty P$ (am klinodiagonalen Hauptschnitt) = 118°50', $(P\infty) : (P\infty)$ (am Pol) = 149°25' das Verhältnifs der Klinodiagonale zur Orthodiagonale zur Hauptaxe = 0,5981 : 1 : 0,6584 berechnen liefsen, während der schiefe Axenwinkel = 81°50' ist. Das Salz verwittert an der Luft und giebt beim Kochen seiner wässerigen und schwach angesäuerten Lösung einen beim Erkalten sich wieder lösenden flockig-wolligen Niederschlag von der Formel 2 (ThO, SO_3) + 3 HO, oder (bei verdünnterer Lösung) ThO, SO_3 + HO. Verdampft man die Lösung der schwefels. Thorerde, bei 25° so erhält man, ohne Krystallbildung, eine weifse Salzmasse von der Formel ThO, SO_3 + 2 HO. Bei 100° verliert dieses Salz die eine Hälfte, bei stärkerem Erhitzen die andere Hälfte des Wassers. Das wasserfreie Salz zischt beim Auflösen in Wasser. *Schwefels. Thorerdekali*, ThO, SO_3 + KO, SO_3, ist nicht in deutlichen Krystallen zu erhalten. Ein Salz von der

Thorerde. Formel ThO, SO_3 + 2 (KO, SO_3) + HO, bildet sich in feinen Krystallen, wenn festes schwefels. Kali bei 60° bis 70° mit einer Lösung von schwefels. Thorerde in Berührung ist. *Chroms. Thorerde*, ThO, CrO_3 + 4 HO, krystallisirt nur undeutlich beim Verdunsten einer Lösung von Thorerde in der Säure. Chlorthorium giebt mit zweifach-chroms. Kali erst auf Zusatz von Ammoniak einen gelben Niederschlag von basischem Salz. *Molybdäns. Thorerde* ist ein weifser, flockiger, in Salzsäure löslicher Niederschlag. *Oxals. Thorerde*, ThO, C_2O_3 + HO, ist unlöslich in Wasser und kaum löslich in Oxalsäure oder verdünnten Mineralsäuren. *Ameisens. Thorerde*, ThO, C_2HO_3 + 2 HO, krystallisirt tafelartig, verwittert an der Luft und verliert beim Trocknen 9,77 pC. Wasser. *Essigs. Thorerde*, ThO, $C_4H_3O_3$ (bei 100°), bildet feine, nadelförmige, in Wasser unlösliche und selbst in verdünnter Essigsäure schwerlösliche Krystallgruppen. Neutrale Thorerdesalze geben mit Weinsäure oder Citronensäure gallertartige Niederschläge. Als Aequivalent der Thorerde (ThO) berechnet Chydenius theils aus Seinen eigenen (zum Theil ziemlich abweichenden), theils aus den Analysen von Berzelius, die Zahl 67,16. Das Thorium wäre demnach = 59,16.

Marc Delafontaine (1) hat gleichfalls das Atomgewicht des Thoriums bestimmt. Er erhielt die Thorerde theils aus Orangit von Aroë, theils aus Thorit von Lövôn, nach dem von Marignac für die Zerlegung des Cerits beschriebenen Verfahren : Mischen des fein gepulverten und mit Wasser befeuchteten Minerals mit concentrirter Schwefelsäure zu einem halbflüssigen Teig (wobei die Masse sich heftig erwärmt und ein Theil der überschüssigen Säure verdampft), Erhitzen des Rückstandes auf 400° bis 500°, so lange saure Dämpfe entweichen, allmäliges Eintragen der trockenen wieder erkalteten Masse in kaltes Wasser

(1) N. Arch. ph. nat. XVIII, 343.

Thorerde. unter beständigem Umrühren und Erhitzen der filtrirten Lösung auf 100°, wodurch schwerlösliche schwefels. Thorerde abgeschieden wird. Letztere wurde wiederholt in kaltem Wasser gelöst und durch Erhitzen wieder gefällt, bis sie beim Glühen rein weifse Erde hinterliefs; der geringe in den Mutterlaugen bleibende Rest von Thorerde kann durch schwefels. Kali als Doppelsalz gefällt werden. — Die so erhaltene schwefels. Thorerde bildet einen schweren, weifsen, aus verfilzten Nadeln bestehenden käseartigen Niederschlag, der sich in Berührung mit einer zur Lösung unzureichenden Menge von Wasser nach 1 bis 2 Tagen in prismatische, 6-8seitige zugespitzte Krystalle verwandelt, die bis zu 3 MM. Länge erreichen. Nach Marignac's Bestimmung zeigen diese Krystalle (über deren Zusammensetzung nichts Näheres angegeben ist) monoklinometrische Combinationen von $\infty P . \infty P\infty . (\infty P\infty) . (P\infty) . (6 P\infty) . (8 P\infty)$, mit Neigungen von $0 P : \infty P\infty = 98^0 20'$, $\infty P : \infty P = 119^0 0'$, $\infty P : 0 P = 97^0 6'$, $(P\infty) : 0P = 124^0 8'$, $(6 P\infty) : 0 P = 96^0 27'$, $(8 P\infty) : 0P = 94^0 51'$. (Vgl. S. 196.) — Delafontaine wählte zur Bestimmung des Atomgewichtes das in der Wärme krystallisirte, bei 100° getrocknete schwefels. Salz. Es ist nicht hygroscopisch, giebt seinen Wassergehalt bei 400° bis 450° vollständig ab, ohne seine Löslichkeit zu verlieren und hinterläfst bei mäfsigem Glühen reines lockeres, der Magnesia ähnliches Oxyd (das in der Kälte krystallisirte Salz verwittert an der Luft und liefert durch Glühen ein dichtes schweres Oxyd). Im Mittel einer gröfseren Zahl wenig abweichender Versuche fand Delafontaine in dem heifs krystallisirten Salz (I) 52,51 pC. Thorerde, 31,92 pC. SO_3 und 15,57 pC. HO (aus dem Verlust; die directe Bestimmung ergab 15,59 bis 15,80); in dem in der Kälte krystallisirten Salz (II) 45,06 pC. ThO und 28,68 pC. HO. Aus diesen Daten folgt für Salz (I) die Formel $4(ThO, SO_3) + 9 HO$; für Salz (II) $2(ThO, SO_3) + 9 HO$; das Atomgewicht der Thorerde (ThO) = 65,86 und das des Tho-

riums = 57,86. — Delafontaine sieht jedoch in dem Isomorphismus der Thorerde mit Zinnoxyd und Rutil, sowie in der Zusammensetzung der beiden Fluor-Thor-Kalium-Verbindungen (S.196) und ihrer Analogie mit den von Marignac (1) beschriebenen Fluor-Zirkon-Kalium-Verbindungen genügende Gründe, der Thorerde die Formel ThO_2 beizulegen, wonach das Atomgewicht derselben = 131,7, das des Thoriums = 115,7 zu setzen ist und die schwefels. Salze die Formeln (I) $2(ThO_2, 2SO_3) + 9HO$; (II) $ThO_2, 2SO_3 + 9HO$ erhalten. — Derselbe bespricht noch Chydenius' abweichende Resultate bezüglich der Zusammensetzung des heifs gefällten schwefels. Salzes und bezüglich des Atomgewichtes. Delafontaine fand bei wiederholten Analysen die von Ihm gefundene Zusammensetzung bestätigt und ist geneigt, Chydenius' höhere Atomgewichtsbestimmung aus der angewandten Methode (durch Kalihydrat gefällte Thorerde lasse sich nicht rein auswaschen) zu erklären. Thorerde.

J. F. Bahr (2) beschreibt die Gewinnung und die Eigenschaften eines für neu gehaltenen Metalloxyds, des *Wasiumoxyds*. Für das darin enthaltene Metall schlägt er die Bezeichnung *Wasium*, Ws (nach der Familie Wasa) vor. Das Oxyd ist (zu etwa 1 pC.) Bestandtheil eines orthitähnlichen Minerals von Rönsholm (einem Eiland bei Resareoe in den Scheeren von Stockholm) und findet sich auch im norwegischen Orthit und im Gadolinit von Ytterby. Das Rönsholmer Mineral, der *Wasit*, ist braunschwarz glänzend, in dünnen Splittern mit gelbbrauner Farbe durchscheinend, von schaligem oder splitterigem Bruch und gelbbraunem Pulver. Es enthält aufser dem neuen Oxyd Kieselerde, Thonerde, Eisenoxyd, Yttererde, Cer, Didym, Wasium. Wasiumoxyd.

(1) Jahresber. f. 1860, 137. — (2) Aus Oefversigt af k. Vetensk. Acad. Förhandl. 1862, 415 in Pogg. Ann. CXIX, 572; Chem. News VIII, 175, 185; gekürzt in Bull. soc. chim. VI, 184; J. pr. Chem. XCI, 179; kurze Notiz in Chem. Centr. 1864, 385.

Wasiumoxyd. Mangan, Kalk, Alkali, eine Spur Uran, möglicherweise auch Thorerde und Tantalsäure. Zur Gewinnung des Wasiumoxyds wird das Mineral mit Salzsäure zersetzt, die möglichst säurefreie Lösung mit (kaum überschüssigem) kohlens. Natron gefällt, der Niederschlag getrocknet, mit heifsem Wasser ausgewaschen und nun in Salpetersäure gelöst. Die Lösung wird verdampft und der Rückstand zuerst längere Zeit auf dem Sandbad erhitzt (bis die salpeters. Salze der schwächeren Basen zersetzt sind) und dann mit einer concentrirten Lösung von salpeters. Ammoniak digerirt, so lange noch eine Entwickelung von Ammoniak stattfindet. Der hierbei ungelöst bleibende Theil wird wieder in Salpetersäure gelöst und nach der Abscheidung der Kieselsäure das Filtrat mit oxals. Alkali gefällt. Der geglühte Niederschlag, unreines Wasiumoxyd, wird nun durch eine Reihe von Operationen (Lösen in Schwefelsäure, Fällen mit unterschwefligs. Natron in der Siedehitze, nochmaliges Lösen in Schwefelsäure und Fällen mit Oxalsäure, Glühen mit Kohle im Chlorstrom, Lösen des gebildeten nicht flüchtigen Chlorids in Wasser, Fällen mit Oxalsäure, Behandeln des geglühten Niederschlags mit heifsem salpetersäurehaltigem Wasser und Glühen des hierbei ungelöst bleibenden Theils) von etwas Ceroxydul, Tantalsäure und Thorerde (oder einer damit verwandten Erde) befreit. Es bildet, so dargestellt, ein hellbräunliches Pulver von dem spec. Gew. 3,276; mit Borax und Phosphorsalz entstehen vor dem Löthrohr klare, farblose Gläser, von welchen das Boraxglas leicht milchweifs geflattert werden kann. In der Gasflamme zeigt es kein Spectrum. Die concentrirte Lösung des neutralen schwefels. Salzes setzt in Berührung mit festem schwefels. Kali ein in Wasser sehr schwer lösliches Salz ab; sie ist fällbar durch Ammoniak, das gefällte Oxyd ist unlöslich in ätzenden, aber löslich in kohlens. Alkalien; auch die saure Lösung wird durch Oxalsäure gefällt. Eigenthümlich ist das Verhalten des salpeters. Salzes. Beim Verdampfen

mit concentrirter Salpetersäure bildet das Oxyd zuerst eine lilafarbene bis blaubraune grützähnliche Masse, welche zuletzt in einen braunen, gummiähnlichen, schuppig sich ablösenden Firnifs übergeht. In viel Wasser löst sich dieser Firnifs zu einer im durchfallenden Lichte hellbraunen, im reflectirten Lichte milchweifs opalisirenden Flüssigkeit, in welcher durch verdünnte Salpetersäure ein schwach rosenrother flockiger oder auch schleimiger Niederschlag entsteht. Beim Trocknen wird dieser Niederschlag wieder firnifsartig. — J. Nicklès (1) hält das Wasiumoxyd für unreine, etwas Didym- und Terbiumoxyd enthaltende Yttererde, deren Verhalten im Wesentlichen mit dem des Wasiumoxyds übereinstimme. — M. Delafontaine (2) ist dagegen der Ansicht, dafs die von Bahr als characteristisch bezeichneten Eigenschaften des neuen Metalls für die Identität desselben mit Cerium sprechen, insofern auch dieses ein nichtflüchtiges Chlorid und ein nach dem Glühen (bei geringem Didymgehalt) ziegelrothes und nur in concentrirter Schwefelsäure lösliches Oxyd bildet und weil ferner, wie Delafontaine fand, auch basisch-salpeters. Ceroxyduloxyd, nach Marignac's Angaben dargestellt, durchaus wie das von Bahr beschriebene Salz aus seiner wässerigen Lösung durch wenig Salpetersäure abgeschieden und durch unterschwefligs. Natron gefällt wird. — Delafontaine konnte in 70 Grm. cerfreier Yttererde nur Erbin- und Terbinerde, aber keine Spur von sogenanntem Wasiumoxyd auffinden. Wasiumoxyd.

Trägt man, nach H. Sainte-Claire Deville und H. Caron (3), ein Gemenge von 15 Th. gut getrocknetem Fluorsiliciumkalium, 4 Th. Natrium (in kleinen Stücken) und 20 Th. destillirtem, gekörntem Zink in einen roth- Silicium.

(1) Compt. rend. LVII, 740; Instit. 1863, 346; Phil. Mag. [4] XXVI, 488; Chem. News VIII, 279; J. pharm. [3] XLV, 25; J. pr. Chem. XCI, 316. — (2) N. Arch. ph. nat. XVIII, 369. — (3) Ann. ch. phys. [3] LXVII, 435; Chem. Centr. 1864, 89.

Silicium. glühenden irdenen Tiegel und erhitzt dann die Masse noch bis zum vollkommenen Schmelzen der Schlacke (aber nicht bis zum Sieden des Zinks), so findet man nach langsamem Erkalten das Metall, besonders in dem oberen Theil, mit langen Nadeln von Silicium durchsetzt. Die Nadeln sind durch rosenkranzartig vereinigte, regelmäfsige Octaëder (mit dem Winkel 109°28′) gebildet. Man isolirt dieselben, indem man das Zink bei niedriger Temperatur schmilzt und dasselbe ausgiefst, wo eine butterartige Masse bleibt, die allein die Siliciumkrystalle zurückhält, während das abfliefsende Zink fast rein ist. Erhitzt man das siliciumhaltige Zink in einem Kohlentiegel bis zur Verflüchtigung des Zinks, so bleibt zinkfreies Silicium als geschmolzener Regulus, der im Moment des Festwerdens krystallinisch erstarrt, indem sich auf der Oberfläche Linien gleichseitiger Dreiecke bilden. Auch unter einer Decke von Fluorsiliciumkalium läfst sich das Silicium ohne merkliche Oxydation bei der Schmelzhitze des Gufseisens verflüssigen und ausgiefsen. Bei der Behandlung des siliciumhaltigen Zinks mit Salzsäure Behufs der Reindarstellung des Siliciums, entwickelt sich etwas Siliciumwasserstoff, unter gleichzeitiger Abscheidung von wenig (mit dem Zink verbundenen) Silicium, etwas Siliciumoxyd und vielleicht Kieselerde. Von letzteren befreit man es durch Salpetersäure und durch Flufssäure. Eine Legirung von Kupfer mit 12 pC. Silicium erhält man durch Zusammenschmelzen von 3 Th. Fluorsiliciumkalium, 1 Th. Natrium und 1 Th. Kupferfeile, in einer Temperatur, bei welcher das Metall sich mit einer leichtflüssigen Schlacke bedeckt. Die Legirung ist sehr hart, brüchig und weifs wie Wismuth und schmelzbarer wie Silber. Eine damit dargestellte 4,8 pC. Silicium enthaltende Kupferlegirung ist bronzefarbig, härter als Bronze, weicher als Eisen, aber ductil und zähe wie dieses. Im Allgemeinen sind die Legirungen des Kupfers mit Silicium um so härter, je mehr letzteres vorwaltet; das Silicium ist darin gleich-

förmig vertheilt und durch Schmelzung nicht abzuscheiden. Silicium.
Zinn schmilzt ebenfalls mit Silicium zusammen, letzteres scheidet sich aber, wie aus Zink, beim Erkalten fast ganz wieder aus. Blei scheint sich mit Silicium nicht zu legiren.

Krystallisirtes Silicium erhält man nach Wöhler (1) am Zweckmäfsigsten durch Zusammenschmelzen von 1 Th. Aluminium mit 5 Th. gepulvertem gewöhnlichem Glas und ungefähr 10 Th. Kryolith. Der schwarze Regulus wird (zur Ausziehung des Aluminiums mit Salzsäure) gepulvert und das zurückbleibende Silicium zuletzt mit Flufssäure behandelt.

Nach Becquerel d. ält. (2) besitzt krystallisirtes Silicium ein beträchtliches Leitungsvermögen für Electricität (3). Bringt man es in eine Platinschale, welche mit dem einen Pol einer Batterie von mäfsiger Stärke verbunden ist, während der andere (ein Platindraht von etwa 1 MM. Dicke) die Krystalle berührt, so erhitzt es sich bis zum Glühen. Mit einer Batterie von 20 Bunsen'schen Elementen findet die Erscheinung mit gröfster Intensität statt; das Silicium schmilzt mit dem Platin zusammen; theilweise verbrennt es unter Bildung eines weifsen Rauchs von Kieselsäure. Wendet man Kohlenpole an (die hierbei zugleich verbrennen), so ist die Lichtentwickelung so lebhaft, dafs das Auge ihren Glanz nicht erträgt. Die gebildete Kieselsäure ist geschmolzen.

Wöhler (4) hat eine Verbindung von Silicium mit Calcium, sowie einige daraus entstehende, aufser Silicium Siliciumverbindungen.

(1) In der unter (4) angef. Abhandl. — (2) Compt. rend. LVI, 240; Ann. Ch. Pharm. CXXVI, 303; im Ausz. Instit. 1863, 41; Chem. Centr. 1863, 525. — (3) Vgl. auch Jahresber. f. 1854, 334 Anmerk. — (4) Vorl. Anzeige : Ann. Ch. Pharm. CXXV, 255; Chem. Centr. 1863, 823; ausführl. Ann. Ch. Pharm. CXXVII, 257; Götting. Nachr. 1863, 256; im Ausz. J. pr. Chem. LXXXVIII, 498; Zeitschr. Chem. Pharm. 1863, 380; Chem. Centr. 1863, 1025; Ann. ch. phys. [3] LXIX, 224; N. Arch. ph. nat. XVI, 234; Chem. News VIII, 171, 188.

Siliciumverbindungen.

auch Wasserstoff und Sauerstoff enthaltende Körper beschrieben. Das Kieselcalcium wird durch Zusammenschmelzen von (20 Grm.) krystallisirtem Silicium (S. 203) mit (200 Grm.) geschmolzenem Chlorcalcium und (46 Grm.) Natrium in folgender Weise erhalten: Das fein geriebene Silicium wird mit dem in einer heifsen Reibschale gepulverten Chlorcalcium innig gemengt und das Gemenge in einem trockenen erwärmten Cylinder mit der Hälfte des rasch zerschnittenen Natriums durch Schütteln vermischt. Man bringt dann in einen stark glühenden hessischen Tiegel zuerst etwas geglühtes Kochsalz, auf dieses den Rest des Natriums als ganzes Stück, dann auf einmal das obige Gemenge und zuletzt wieder eine Lage gepulvertes, vorher geschmolzen gewesenes Kochsalz. Die Masse wird rasch etwas zusammengedrückt und bei verstärktem Feuer (am besten mit einem Gemenge aus Coaks und Holzkohlen) und bedecktem Tiegel $^1/_2$ Stunde lang auf etwa den Schmelzpunkt des Roheisens erhitzt. Bei gut gelungener Operation findet man nach dem Zerschlagen des erkalteten Tiegels das Kieselcalcium zu einem Regulus zusammengeschmolzen, von welchem die Schlacke (1) leicht abzulösen ist. Es ist bleigrau, vollkommen metallglänzend, von grofsblätterigem krystallinischem Gefüge, auf der Oberfläche meist glänzende, auf eine hexagonale Krystallform deutende Flächen zeigend. An der Luft zerfällt es unter Aufnahme von Sauerstoff und Wasser zu kleinen, graphitähnlichen Blättern; in Wasser geschieht diefs rascher, unter anhaltender Wasserstoffentwickelung. Das Wasser enthält dann Natron, Kalkhydrat und etwas Chlorcalcium. Von Salpetersäure, selbst rauchender, wird das Kieselcalcium nicht angegriffen; das in Wasser zerfallene und ausgewaschene

(1) Die Schlacke hinterläfst bei der Behandlung mit Wasser eine graue, im Wesentlichen aus Stickstoffsilicium bestehende Substanz, welche beim Schmelzen mit Kalihydrat reichlich Ammoniak entwickelt.

tritt dagegen an die Säure Kalk ab, ohne dafs die Blätter den Glanz verlieren. Nach nochmaligem Auswaschen entwickeln sie dann beim Erhitzen Wasserstoffgas. Salzsäure, auch verdünnte Schwefelsäure und Essigsäure verwandeln das Kieselcalcium unter heftiger Wasserstoffentwickelung in eine orangegelbe Substanz; am heftigsten wirkt Flufssäure, indem zuerst der gelbe Körper entsteht, der bald weifs wird und verschwindet. In Wasserdampf zum Glühen erhitzt bleibt es unverändert. Den Analysen zufolge enthält der Regulus als Hauptverbindung ein wahrscheinlich der Formel $CaSi_2$ (1) entsprechendes Kieselcalcium, gemengt mit Natrium, freiem Silicium, Aluminium, Magnesium und Eisen in wechselnden Mengen, je nach der Reinheit der Materialien oder der angewendeten Schmelzhitze, in nicht ermittelbarer Verbindungsform. Wahrscheinlich enthält die Masse eine Natrium-Calciumverbindung eingeschmolzen, die das Zerfallen mit Wasser bedingt. Chlorcalcium mit Silicium ohne Natrium zusammengeschmolzen, wird nicht zersetzt; letzteres nimmt keine Spur Calcium auf. — Den gelben, durch Einwirkung von Salzsäure auf das Kieselcalcium entstehenden Körper bezeichnet Wöhler als *Silicon*. Man läfst zerkleinertes oder in Wasser zerfallenes Kieselcalcium in einem abgekühlten Gefäfse und an einem dunkeln Orte mit rauchender Salzsäure einige Stunden in Berührung, bis zum Aufhören der Wasserstoffentwickelung, verdünnt dann die Flüssigkeit mit 6 bis 8 Vol. Wasser, filtrirt und trocknet das ausgewaschene Präparat bei Lichtabschlufs im leeren Raum über Schwefelsäure. Das Silicon bildet lebhaft orangegelbe Blättchen (Pseudomorphosen nach dem krystallinischen Kieselcalcium); es ist unlöslich in Wasser, Alkohol, Kieselchlorid, Phosphorchlorür und Schwefelkohlenstoff; beim Erwärmen wird es vorübergehend tiefer

Siliciumverbindungen.

(1) Si = 14. In 100 Th. enthält das Kieselcalcium $CaSi_2$ 41,7 Calcium und 58,3 Silicium.

Siliciumverbindungen. orangegelb, stärker erhitzt verbrennt es mit schwacher Verpuffung und unter Funkensprühen unter Zurücklassung von Kieselsäure, die durch amorphes Silicium braun gefärbt ist. Bei Luftabschlufs erhitzt entwickelt es Wasserstoffgas, indem ebenfalls Kieselsäure und Silicium bleibt. War es mit nicht ganz concentrirter Säure bereitet, so enthält es die unten beschriebene farblose Verbindung beigemengt und verpufft dann auch beim Erhitzen in einer Röhre unter Entwickelung von selbstentzündlichem Siliciumwasserstoff. Beim Erhitzen für sich wie mit Wasser auf 100° entwickelt es langsam Wasserstoff und wird blasser; mit Wasser in einem zugeschmolzenen Rohr auf 190° erhitzt verwandelt es sich rasch und vollständig in reine blätterige Kieselsäure, während das Rohr comprimirtes Wasserstoffgas enthält. Im Dunkeln bleibt das Silicon auch im feuchten Zustande unverändert; im zerstreuten Lichte wird es zunehmend blasser und im directen Sonnenlicht in kurzer Zeit weifs, unter Entwickelung von Wasserstoff. Auch unter Wasser geht im Sonnenschein diese Umwandlung vor sich, um so rascher, je reiner das Silicon war. Durch Chlor, rauchende Salpetersäure oder concentrirte Schwefelsäure wird das Silicon auch in der Wärme nicht angegriffen; mit Flufssäure erhitzt es sich, wird weifs und löst sich endlich. Alkalien, selbst sehr verdünntes Ammoniak, langsamer kohlens. Alkalien verwandeln das Silicon unter Erhitzung und heftiger Wasserstoffentwickelung in Kieselsäure. Bei Gegenwart von Alkali wirkt es auf die Salze mehrerer schwerer Metalle reducirend ein. In der Lösung eines Kupfer- oder Silbersalzes wird es bald schwarz, in Goldchlorid braun; aus Palladiumchlorür, Osmiumsäure und Goldchlorid fällt es bei Zusatz von Alkali schwarze oder violettschwarze Pulver, wahrscheinlich Oxydulsilicate. Aus einer Lösung von Bleioxyd in Natronlauge wird das Blei sogleich als graue Masse reducirt. Die Resultate der Analyse des Silicons entsprechen theils der Formel $Si_8H_4O_6$, theils der Formel

Siliciumverbindungen.

$Si_{12}H_6O_8$. Ist die erstere richtig, so erklärt sich die Bildung des Silicons aus Kieselcalcium aus der Gleichung : $4\,CaSi_2 + 4\,HCl + 6\,HO = Si_8H_4O_6 + H_6 + 4\,CaCl$. — Den weifsen, aus Silicon unter dem Einflufs von Licht und Wasser entstehenden Körper nennt Wöhler *Leucon*. Es bildet farblose, an der Luft unveränderliche Blättchen von der Form des Silicons. Beim Erhitzen an der Luft verglimmt es mit Zurücklassung von Kieselsäure, die durch Silicium hellbraun gefärbt ist; in einer Röhre erhitzt entwickelt es Wasserstoff, zuweilen auch etwas Siliciumwasserstoff. Gegen Alkalien verhält es sich wie das Silicon. Die Analyse des Leucons entspricht annähernd den Formeln $Si_8H_5O_{10}$ oder $Si_8H_6O_{10}$; mit ersterer erklärte sich die Bildung aus Silicon nach der Gleichung : $Si_8H_4O_6 + 4\,HO = Si_8H_5O_{10} + 3\,H$. Wöhler hält das Leucon für identisch mit dem Siliciumoxydhydrat (1), $3\,SiO, 2\,HO$ oder (wenn $Si = 21$) Si_2O_3, $2\,HO$, obwohl die Analyse des letzteren einen niedrigeren Gehalt an Silicium ergab, was sich daraus erklären läfst, dafs es schwer ist, ein chloridfreies Siliciumchlorür darzustellen. Wöhler hebt hervor, dafs das Siliciumoxydhydrat, auch wenn es nicht identisch wäre mit dem Leucon, jedenfalls nicht nach der früher gegebenen Formel $3\,SiO, 2\,HO$, zusammengesetzt sein könne, und dafs es dann wahrscheinlich eine dem Silicon ähnliche Verbindung $= Si_6H_4O_{10}$ sei. Auf gleiche Weise würde dann die Formel für das s. g. Chlorür $3\,SiCl + 2\,HCl$ in $Si_6H_4Cl_{10}$ umzuändern sein und ebenso die für das Bromür und Jodür. Dafs diese Verbindungen den Wasserstoff nicht als Wasserstoffsäure enthalten, dafür spricht noch die Beobachtung, dafs Natrium selbst bei dem Siedepunkt des Chlorürs ohne Wirkung darauf ist. — Durch verdünnte kalte Salzsäure wird das Kieselcalcium unter schwächerer Wasserstoffentwickelung nicht in gelbes Silicon, sondern in einen farblosen, aus durchsichtigen perl-

(1) Jahresber. f. 1857, 169.

Siliciumverbindungen.

mutterglänzenden Blättchen bestehenden Körper verwandelt. Nach dem Auswaschen und Trocknen im leeren Raum entzündet sich derselbe von selbst an der Luft und verbrennt mit Flamme unter Zurücklassung von brauner Kieselsäure. Derselbe ist reicher an Wasserstoff als das Silicon und vielleicht $Si_8H_8O_{10}$. In überschüssiger wässeriger schwefliger Säure (die für sich weder auf Kieselcalcium noch auf Silicon wirkt) verwandelt sich gepulvertes Kieselcalcium auf Zusatz von etwas Salzsäure ohne Gasentwickelung in röthlichbraune Blättchen, während die anfangs bräunliche Flüssigkeit plötzlich von abgeschiedenem Schwefel milchig wird. Die abfiltrirte Verbindung ist nach dem Trocknen im leeren Raum und Entfernung des freien Schwefels mit Schwefelkohlenstoff ein hellbräunliches Pulver mit einem Stich ins Grünliche. Sie riecht beständig nach Schwefelwasserstoff, brennt an der Luft erhitzt wie Schiefspulver ab und explodirt beim Erhitzen in einer Röhre sehr heftig unter Feuererscheinung und Entwickelung von Schwefelwasserstoff. Bei vorsichtigem Erhitzen wird nur letzterer frei, während der nicht mehr explosive Rückstand in Berührung mit Wasser jetzt Schwefelwasserstoff entwickelt, als ob sich Schwefelsilicium gebildet hätte, auf dessen Entstehung vielleicht auch die Feuererscheinung beim plötzlichen Erhitzen beruht. Mit Ammoniak verwandelt sich die Verbindung unter heftiger Wasserstoffentwickelung in ein weifses Gemenge von Kieselsäure und Schwefel. In der (nicht ganz reinen) Substanz wurden 43,2 pC. Silicium gefunden; die Formel $Si_8H_8S_{10}$ verlangt 40 pC. Mit seleniger Säure und Salzsäure verwandelt sich das Kieselcalcium in eine zinnoberrothe Substanz, welche getrocknet nach Selenwasserstoff riecht, mit Ammoniak Wasserstoff und beim Erhitzen für sich, ohne Explosion, Selenwasserstoff und Selen entwickelt. Der gelbbraune Rückstand bildet mit Ammoniak eine Lösung von Selenammonium. Durch eine verdünnte Lösung von telluriger Säure in Salzsäure entsteht aus dem Kieselcalcium ein

grauschwarzer, nach dem Trocknen geruchloser Körper, der beim Erhitzen ohne Explosion Wasserstoff und Tellur entwickelt. Der glänzend schwarze Rückstand, wahrscheinlich Tellursilicium, giebt mit Ammoniak oder Natronlauge unter Freiwerden von Wasserstoff, purpurrothe Lösungen von Tellur-Alkali. Siliciumverbindungen.

Fr. Stolba (1) hat auf Grundlage zweier Versuchsreihen eine Tabelle über das spec. Gew. der wässerigen Kieselflufssäure bei verschiedenem Gehalt (bis zu 34 pC.) aufgestellt. Er findet, dafs das spec. Gew. für je 1/2 pC. regelmäfsig zunimmt, wie sich diefs aus nachstehenden Zahlen ergiebt:

Säureprocente . . .	0,5	1	1,5	2	5	10
Spec. Gew. bei 17°,5	1,0040	1,0080	1,0120	1,0161	1,0407	1,0834

Kieselfluorkalium hat bei 17°,5 das spec. Gew. 2,6655 bis 2,6649; es erfordert bei 17°,5 833,1 Th., in der Siedhitze 104,8 Th. Wasser zur Lösung. *Kieselfluornatrium* hat das spec. Gew. 2,7547 (bei 17°,5) und löst sich bei dieser Temperatur in 153,3 Th., in der Siedehitze (101°) in 40,66 Th. Wasser. Das Salz bildet leicht übersättigte Lösungen und kann als Reagens auf Kalisalze angewendet werden, wenn letztere nicht zu verdünnt sind. Die Lösungen des Kieselfluorkaliums und -Natriums zeigen die Erscheinung, dafs sich das Salz beim langsamen Verdampfen in parallelen ringförmigen Streifen an den Gefäfswänden abscheidet.

Berthelot (2) ermittelte die Menge von Alkali, welche dem Glas durch Wasser bei Gegenwart von organischen Substanzen und bei längerem Erhitzen auf 140° bis 180° in zugeschmolzenen Röhren entzogen wird. Sie ist so unbedeutend, dafs sie nur bei solchen Versuchen Glas.

(1) J. pr. Chem. XC, 193; im Ausz. Chem. Centr. 1864, 485; J. pharm. [3] XLV, 276; Bull. soc. chim. VI, 177. — (2) Ann. ch. phys. [3] LXVIII, 368; Bull. soc. chim. V, 562.

in Betracht käme, wo sehr kleine Mengen stark verdünnter Säuren zu bestimmen sind.

Fr. Stolba (1) vermuthet, dafs die Sprünge, welche sich in manchen Glasgefäfsen zeigen, in welchen alkalische Laugen aufbewahrt werden, ursprünglich in kaum sichtbarer Form in dem Glas vorhanden waren und nur durch die Wirkung der Lauge erweitert und somit deutlicher werden.

Titanverbindungen.

R. Weber (2) hat über die isomeren Modificationen der Titansäure und über einige neue Verbindungen des Titans Mittheilungen gemacht. Er empfiehlt, zur Gewinnung der Titansäure aus Titaneisen das mit 2 Th. Flufsspath gemengte feingepulverte Mineral mit Schwefelsäure und etwas Wasser in einer Blei- oder Platinschale zu erwärmen, die hell gewordene Masse mit viel Wasser zu verdünnen und die vom Gyps getrennte grüne Lösung mit Ammoniak zu fällen. Der Niederschlag wird in möglichst wenig verdünnter Schwefelsäure gelöst, die Lösung nach der Behandlung mit schwefliger Säure mit kochendem Wasser vermischt und kurze Zeit im Sieden erhalten, wo (eisenhaltige) Titansäure niederfällt. Ganz eisenfrei gewinnt man die Säure nur aus umkrystallisirtem Titanfluorkalium durch Fällung mit Ammoniak. — Eine vorsichtig bereitete wässerige Lösung von Titanchlorid wird durch Schwefel-, Salz- oder Salpetersäure nicht getrübt; Phosphor-, Arsen- und Jodsäure geben aber damit sogleich, zweifach-chroms. Kali nach längerer Zeit Niederschläge. Erhitzt man die entsprechend verdünnte Lösung des Titanchlorids auch nur einige Augenblicke zum Sieden, so wird jetzt auf Zusatz von Salzsäure, Salpetersäure, Schwefelsäure, Flufssäure und selbst organischen Säuren ein weifser

(1) J. pr. Chem. LXXXIX, 123. — (2) Pogg. Ann. CXX, 287; Berl. Acad. Ber. 1863, 358; Chem. Centr. 1863, 796; J. pr. Chem. XC, 212; Bull. soc. chim. VI, 184; Instit. 1863, 408.

Titanverbindungen.

(nur in Schwefelsäure oder Flufssäure wieder löslicher) Niederschlag erzeugt. Zweifach-chroms. Kali giebt sofort eine orangegelbe Fällung. Das ausgefällte, der Metazinnsäure analoge, eigentliche Metatitansäurehydrat löst sich wie erstere, nach dem Abgiefsen der überstehenden Säure, in viel Wasser auf und Säuren scheiden dasselbe wieder aus. Die bei der Oxydation von metallischem Titan mittelst Salpetersäure von 1,25 spec. Gew. entstehende Titansäure ist (wie das in derselben Weise entstehende Zinnoxyd) unlöslich. Salzsäure und Schwefelsäure lösen dagegen das Titan zu violetten, die Reactionen des Sesquioxydes zeigenden Flüssigkeiten. Die wässerige Lösung des Titanchlorids trocknet über Schwefelsäure oder an der Luft bei 35° bis 40° unter Entweichen von Salzsäure zu einer nicht constant zusammengesetzten unkrystallinischen, in Wasser noch vollkommen löslichen Masse ein (1), welche beim Kochen der wässerigen Lösung sogleich die Titansäure fallen läfst. — *Titanjodid*, TiJ_2, bildet sich als feste, rothe, schmelzbare Masse, wenn Joddämpfe über glühendes Titanmetall geleitet werden. Es ist in Wasser löslich und verflüchtigt sich in stärkerer Hitze in orangefarbenen Dämpfen. Aus einem Gemenge von Jod und Titan läfst sich fast alles Jod unverbunden absublimiren. *Titansesquifluorür* entsteht (jedoch nicht rein) als violettes Pulver beim Glühen von Titanfluorkalium im Wasserstoffstrom und Behandeln der Masse mit heifsem Wasser. *Titaneisenfluorür*, $FeFl, TiFl_2 + 6HO$, erhält man durch Verdampfen einer Lösung von Titaneisen in Flufssäure in gelbgrünen, luftbeständigen, prismatischen Krystallen. *Titannickelfluorür*, $NiFl, TiFl_2 + 6HO$, entsteht beim Auflösen von Titansäure und Nickeloxydul in Flufssäure und schiefst in grünen leicht löslichen Krystallen an.

Die künstliche Darstellung des Rutils und Brookits

(1) Vgl. Demoly, Jahresber. f. 1849, 271.

Titanverbindungen. und ihrer Modificationen ist auch P. Hautefeuille (1) durch langsame Zersetzung von Titansäureverbindungen in höherer Temperatur gelungen (2). Gelbliche durchsichtige Krystalle von der Krystallform des Rutils und dem spec. Gew. 4,3 erhielt Er durch Erhitzen einer Mischung von titans. Kali und Chlorkalium in einem Strom von Chlorwasserstoff bis zum Weifsglühen (die das Gemenge enthaltende Platinschale wurde hierzu in einen grofsen irdenen Tiegel eingesetzt, in dessen Deckel zwei Porcellanröhren eingekittet waren). — Ein Gemenge von titans. Kali und Fluortitankalium, wie es beim Schmelzen von Titansäure mit Fluorkalium erhalten wird, gab bei Rothglühhitze im Chlorwasserstoffstrom dünne prismatische Krystalle mit octaëdrischer Zuspitzung, zuweilen dunkelblau bis schwarz gefärbt, in ihrer Form übereinstimmend mit der des natürlichen nadelförmigen Rutils und vom spec. Gew. 4,26. Auch das hierbei zuweilen entwickelte Fluortitan giebt, wenn das Salzsäuregas nicht vollkommen trocken ist, nur Prismen mit der characteristischen Zuspitzung des Rutils; Brookit entsteht demnach nicht bei der Zersetzung des Fluortitans durch Wasserdampf in der Rothglühhitze (3). Die dunkele Färbung der Krystalle leitet Hautefeuille von beigemengtem, durch Reduction entstandenem Titanfluorür (TiFl, s. unten) ab. — Breite Blätter, ähnlich denen des Rutils von New-Jersey, krystallisiren aus einem in der angegebenen Weise behandelten Gemenge von Titansäure und Kieselfluorkalium. Enthält die Mischung noch freie Kieselsäure, so scheiden sich auf einem Skelett von Kieselsäure kleine graugelbe Nadeln von der Form des Sagenits aus, welche sich beim Erhitzen wie gefällte Titansäure verhalten, insofern sie eine grüngelbe Färbung

(1) Compt. rend. LVII, 148; Instit. 1863, 226; Ann. Ch. Pharm. CXXIX, 215; Chem. Centr. 1864, 193; im Ausz. Bull. soc. chim. V, 558. — (2) Vgl. Jahresber. f. 1849, 11; f. 1851, 14 u. 15; f. 1854, 9; f. 1861, 6 ff.; f. 1862, 716. — (3) Vgl. bezüglich der Einwirkung von Wasserdampf auf Titanchlorid Jahresber. f. 1849, 11.

annehmen, die bei der Abkühlung wieder verschwindet. — Findet die Einwirkung des Chlorwasserstoffs auf die Mischung von Kieselsäure, Titansäure und Kieselfluorkalium bei Dunkelrothglühhitze statt, so erhält man blätterförmige Krystalle von der Form und der Dichte des natürlichen Brookits; findet das Erhitzen in einem Gefäfse von dichter Kohle statt, so nehmen die Krystalle eine schwarze Farbe an und stimmen in Form und spec. Gew. mit Arkansit überein. — Zersetzt man Fluortitankalium durch Glühen in einem Strom von Wasserstoff, dem Salzsäure beigemischt ist, so wird das abgeschiedene Titanfluorid zu Titanfluorür, TiFl, reducirt, das in violettgefärbten prismatischen Krystallen (mit Winkeln der Seitenflächen von 135°) anschiefst, welche wahrscheinlich eine kleine Menge von Titansäure enthalten (die Analyse ergab Ti 56,1; Fl 40,0; Verlust 3,9. Die Formel verlangt Ti 56,3; Fl 43,7). — Wenn bei der Darstellung der nadelförmigen Rutilkrystalle die Mischung vor dem Zuleiten von Chlorwasserstoff längere Zeit im Kohlentiegel erhitzt wird, so sind die Krystalle ebenfalls blau gefärbt und enthalten bis zu 5 pC. Fluor, obschon sie in ihren Eigenschaften mit Rutil übereinstimmen. — Ob auch die Färbung des Anatases von Titanfluorür, oder ob sie von einem niederen Oxyde (1) herrührt, läfst Hautefeuille unentschieden. Titanverbindungen.

Wolfram. Wolframverbindungen.

J. Persoz (2) folgert aus von Ihm angestellten Untersuchungen über die Wolframsäure und einige ihrer Salze, dafs das Wolfram der nämlichen Gruppe von Elementen angehöre, wie das Arsen, Antimon und der Phosphor. Das Aequivalent desselben sei (O = 100) W = 1916 oder (H = 1) = 153,28. Die Oxyde, welche es bildet, sind: *Wolframoxyd*, WO_3, und *Wolframsäure*, WO_5; durch Vereinigung

(1) Vgl. Jahresber. f. 1861, 7 Anmerk. — (2) Ausf. Ann. ch. phys. [4] I, 93; im Ausz. Compt. rend. LVII, 766; Instit. 1863, 358; Chem. Centr. 1864, 283; J. pr. Chem. XCI, 507; Bull. soc. chim. VI, 351; Sill. Am. J. [2] XXXVII, 412.

Wolframverbindungen.

beider entsteht ein drittes von der Formel $WO_3 + WO_5$. Die Wolframsäure ist mehrbasisch und ihre Salze (einfache wie Doppelsalze) werden durch die Formeln $WO_3 + MO, HO + n\,HO$ und $WO_3 + MO, MO + n\,HO$ ausgedrückt. Wie ihre Verwandten, die Phosphor- und Antimonsäure, erleidet die Wolframsäure, indem sie in *Metawolframsäure*, W_2O_{10}, übergeht, in der Wärme eine Veränderung, wodurch ihre Sättigungscapacität um die Hälfte vermindert wird. Die einfachen Salze der Metawolframsäure entsprechen der Formel $W_2O_{10}, MO, HO + HO$; sie bilden Doppelsalze unter sich $= \left.\begin{matrix} W_2O_{10}, MO, HO \\ W_2O_{10}, MO, MO \end{matrix}\right\} + HO$ oder mit wolframs. Salzen $= \left.\begin{matrix} W_2O_{10}, MO, HO \\ W_2O_5, MO, HO \end{matrix}\right\} + HO$. Schwefel, Chlor und Brom bilden mit Wolfram Verbindungen, welche den vorstehenden Oxyden entsprechen; die als Oxychlorüre des Wolframs bezeichneten Körper sind als Verbindungen von wasserfreier Säure mit dem entsprechenden Chlorid zu betrachten. Zur Darstellung der Wolframsäure befolgt Persoz das nachstehende Verfahren: Das fein zerriebene Wolframmineral wird mit concentrirter Salzsäure unter zeitweisem Zusatz von Salpetersäure digerirt und dann die Masse mit der Vorsicht eingetrocknet, dafs die Kieselsäure unlöslich wird und das Eisenchlorid unzersetzt bleibt. Man behandelt nun den Rückstand in der Siedehitze mit verdünnter Salzsäure, vermischt mit viel Wasser, wascht die vom unzersetzten Mineral abgeschlämmte Säure mit Wasser vollständig aus und schüttelt sie bei gewöhnlicher Temperatur in grofsen Flaschen mit 5 bis 6 Vol. ammoniakhaltigem Wasser, welchem nach und nach etwas concentrirtes Ammoniak zugefügt wird. Die von dem ungelösten (nochmals wie oben angegeben zu behandelnden) Antheil abfiltrirte Lösung wird in zwei gleiche Theile getheilt, der eine mit einem grofsen Ueberschufs von reiner Salzsäure bis zur völligen Fällung der Wolframsäure im Sieden erhalten und letztere

Wolframverbindungen.

nach dem Auswaschen mit dem zweiten Theil der ammoniakalischen Lösung mehrere Stunden gekocht, bis die Flüssigkeit nicht mehr durch Säuren gefällt wird. Man verdünnt nun die klar abgegossene Lösung mit 2 Vol. Wasser und erhitzt sie mit einem grofsen Ueberschufs von concentrirter Salzsäure. (Eine durch die Salzsäure in der Kälte etwa erzeugte Trübung ist vorher zu entfernen.) Die so erhaltene Säure wird (falls sie in der Kälte in kohlens. Ammoniak sich völlig löslich zeigt) in reinem Ammoniak, andernfalls in (ganz eisenfreiem) kohlens. Ammoniak gelöst und die Lösung in Platingefäfsen zur Krystallisation verdampft. Aus dem anschiefsenden Ammoniaksalz wird durch Glühen für sich oder mit Quecksilberoxyd die reine, dunkel goldgelbe Wolframsäure erhalten. Sie verliert durch Reduction im Wasserstoffstrom 20,7 pC. Sauerstoff, woraus sich das oben angegebene Aequivalent des Wolframs berechnet. Das wie oben angegeben gewonnene Ammoniaksalz wechselt im Wassergehalt; sorgfältig getrocknet enthält es aber stets 88,14 pC. Wolframsäure und 11,85 pC. Ammoniak; die Analyse eines solchen Salzes führte zur Formel WO_5, NH_4O, $HO + 2 HO$. Erhitzt man dieses letztere (bei 120° getrocknete) Salz auf 250°, so entweicht Ammoniak und der sauer reagirende Rückstand giebt jetzt an Wasser ein metawolframs. Salz ab, welches bei sehr langsamer Verdampfung im leeren Raum in regelmäfsigen Octaëdern anschiefst, deren Analyse der Formel W_2O_{10}, NH_4O, $HO + 5 HO$ entspricht. Die grofse Zahl der Verbindungen der Wolframsäure mit Ammoniak erklärt sich nach Persoz daraus, dafs diese Salze beim Kochen unter Bildung von Metawolframsäure sauer werden, und dafs die Salze der letzteren unter einander wie mit den wolframs. Salzen Doppelsalze bilden.

H. Schultze (1) hat, anschliefsend an die Unter-

(1) In der S. 217 angef. Abhandl.

Wolframverbindungen. suchung von Genther und Forsberg (1), ebenfalls einige wolframs. Salze im krystallisirten Zustande dargestellt. *Wolframs. Strontian* entsteht beim Zusammenschmelzen von 1 Th. wolframs. Natron, 2 Th. Chlorstrontium und 2 Th. Kochsalz in weifsen durchscheinenden Krystallen von der Form des Scheelbleierzes. *Wolframs. Kupferoxyd* erhält man mit 2 Th. wolframs. Natron, 3 Th. Kupferchlorür und 4 Th. Kochsalz in durchscheinenden quadratischen Pyramiden und in gelbbraunen unbestimmbaren Krystallen. *Wolframs. Nickeloxydul*, NiO, WoO_3, bildet bei Anwendung von 1 Th. wolframs. Natron, 2 Th. Nickelchlorür und 2 Th. Kochsalz gröfsere, braune, dem rhombischen System angehörende Krystalle mit der Combination ∞P, $1/2 P\infty$, 0 P. *Wolframs. Kobaltoxydul*, CoO, WoO_3, bildet in analoger Weise dargestellt blau-grünliche, durchscheinende Krystalle von der Form des Nickelsalzes.

C. Marignac (2) hat seine Untersuchungen über die wolframs., fluorwolframs. und kieselwolframs. Salze nun ausführlich veröffentlicht. Da die wesentlichsten Resultate dieser Arbeit nach vorläufigen Anzeigen schon im Jahresber. f. 1862, 143 mitgetheilt worden sind, so verweisen wir hier, bezüglich der Beschreibung der einzelnen Salze, auf die Abhandlung.

C. W. Blomstrand (3) erklärt die Differenzen in Seinen (4) und Forcher's (5) Angaben über die Eigenschaften des Wolframsuperchlorid-Chlorids, W_2Cl_5, dadurch, dafs der von Letzterem beschriebene dunkelrothe und leicht krystallisirbare Körper Sauerstoff, also ein Wolframoxychlorid, enthalte. Es existire kein sauerstofffreies Wolframchlorid von rother Farbe. Das schwarze Wolframsuperchlorid-Chlorid, W_2Cl_5, werde am zweckmäfsigsten durch Reduction des Superchlorids, WCl_3, im

(1) Jahresber. f. 1861, 228. — (2) Ann. ch. phys. [3] LXIX, 5. — (3) J. pr. Chem. LXXXIX, 230. — (4) Jahresber. f. 1861, 229. — (5) Ebendas. 233.

Wasserstoffstrom erhalten. Es verbrennt im Sauerstoff zu dem in rothen Nadeln krystallisirenden Oxychlorid WCl_4O. Die Schmelzpunkte der vier Chloride des Wolframs liegen nach Blomstrand bei :

W_2Cl_5	WCl_6	WCl_4O	$WClO_2$
244°	129°	204°	265° (Forcher).

Molybdän. Molybdäns. Salze. H. Schultze (1) hat durch Zusammenschmelzen von molybdäns. Natron mit Kochsalz und dem betreffenden Chlorür (2) eine Anzahl krystallisirter molybdäns. Salze dargestellt. Dieselben krystallisiren wie die wolframs. Salze in zwei Systemen, jedoch nicht in so schönen Individuen; das Kalk-, Baryt-, Strontian- und Zinksalz gehören dem quadratischen, die anderen dem monoklinometrischen System an, oder besitzen, wie die rhombischen Wolframe, monoklinometrischen Habitus. Alle diese Salze werden durch Säuren oder durch Kochen mit kohlens. Natron leicht zersetzt. *Molybdäns. Baryt*, BaO, MoO_3 (2 Th. molybdäns. Natron, 6 Th. Chlorbaryum, 2 Th. Kochsalz), deutliche quadratische Pyramiden; mit 4 Th. Kochsalz entsteht ein weifses krystallinisches Pulver. *Molybdäns. Strontian* (1 Th. molybdäns. Natron, 2 Th. Chlorstrontium, 2 Th. Kochsalz), weifse gut ausgeprägte quadratische Pyramiden. *Molybdäns. Kalk*, CaO, MoO_3 (2 Th. molybdäns. Natron, 6 Th. Chlorcalcium, 4 Th. Kochsalz), dieselbe Krystallform. *Molybdäns. Zinkoxyd*, ZnO, MoO_3 (2 Th. molybdäns. Natron, 3 Th. Chlorzink, 6 Th. Kochsalz), weifse Nadeln mit einem Stich ins Gelbliche; unter dem Mikroscop quadratische Prismen und auch die Combination P . ∞P; vor dem Löthrohr unzersetzt schmelzbar. *Molybdäns. Cadmiumoxyd*, CdO, MoO_3 (2 Th. molybdäns. Natron, 7 Th. Chlorcadmium, 6 Th. Kochsalz), gelbe, glänzende Blättchen, ohne erkennbare Form. *Mo-*

(1) Ann. Ch. Pharm. CXXVI, 49; im Ausz. J. pr. Chem. XC, 201; Chem. Centr. 1863, 744; Bull. soc. chim. V, 408. — (2) Vgl. Jahresber. f. 1852, 9; f. 1861, 223.

Molybdäns. Salze. *lybdäns. Bleioxyd*, (2 Th. molybdäns. Natron, 6 Th. Chlorblei, 4 Th. Kochsalz), rein weifse (nur bei Anwesenheit von etwas Phosphorsäure gelbe) Krystalle. Verschiedene Mischungen von molybdäns. Natron, chroms. Kali, Chlorblei und Kochsalz gaben krystallisirte Salze, welche bei einem bis zu 42 pC. steigenden Gehalt an chroms. Bleioxyd quadratische Form, wie das Gelbbleierz, und tief dunkelrothe Farbe besafsen; bei einem Gehalt von 42 bis 90 pC. chroms. Bleioxyd waren die Krystalle monoklinometrisch und gelb. Bei einem mittleren Gehalt an chroms. Bleioxyd bildeten sich zwei Arten von Salz, molybdänsäurehaltiges Rothbleierz und chromsäurehaltiges Gelbbleierz. *Molybdäns. Nickeloxydul* entsteht beim Zusammenschmelzen von molybdäns. Natron mit Chlornickel in lauchgrünen, monoklinometrischen Prismen, neben citrongelben Krystallen von nicht bestimmbarer Form. *Molybdäns. Kobaltoxydul* (1 Th. molybdäns. Natron, 2 Th. Chlorkobalt, 2 Th. Kochsalz), graugrüne, undeutlich in der Form des grünen Nickelsalzes ausgebildete Krystalle. *Molybdäns. Manganoxydul*, MnO, MoO_3, (1 Th. molybdäns. Natron, 3 Th. Manganchlorür, 2 Th. Kochsalz), grofse, schmutziggelbe Krystalle von dem Ansehen des Bitterspaths, unter dem Mikroscop aus kleinen monoklinometrischen (?) Tafeln bestehend. Häufig entstehen neben diesem Salz in kalter verdünnter Salzsäure unlösliche grofse rothbraune Blättchen von unbestimmbarer Form. *Molybdäns. Eisenoxydul*, FeO, MoO_3 (1 Th. molybdäns. Natron, 3 Th. Eisenchlorür, 2 Th. Kochsalz), dunkelbraune monoklinometrische Prismen. Bei Anwendung gleicher Theile Eisen- und Manganchlorür entsteht ein blutrothes, wie das Mangansalz in Gruppen monoklinometrischer Tafeln krystallisirendes Doppelsalz; bei weniger Eisenchlorür werden die Salze heller, bei 1 Th. Manganchlorür und 3 Th. Eisenchlorür entstehen dem Eisensalz ähnliche dunkle monoklinometrische Prismen. Diese Doppelsalze oxydiren sich schon beim

Auswaschen mit kochendem Wasser und unterscheiden sich dadurch von den entsprechenden einfachen Salzen.

Vanadin. Vanadinsäure. T. L. Phipson (1) hat den Gehalt verschiedener Thone, Eisenerze u. s. w. an Vanadinsäure quantitativ bestimmt und denselben in verschiedenem Thon zu 0,02 bis 0,07 pC., im Hämatit zu 0,9 pC., im sächsischen Vanadinocher zu 1,6 bis 1,9 pC. gefunden (vgl. auch den Bericht über Mineralogie).

Zur Darstellung von Vanadinsäure empfiehlt R. Böttger (2) das Bohnerz aus der Grube Bartelszeche bei Salzgitter. Er glüht dasselbe kurze Zeit mit einem Gemisch von Aetznatron und Salpeter, laugt mit heifsem Wasser aus und fällt aus der nahezu neutralisirten und wieder abfiltrirten Flüssigkeit die Vanadinsäure mit salpeters. Baryt.

Vanadinverbindungen. Den beim Erhitzen von Vanadinsäure in Wasserstoffgas unter Erglühen sich bildenden grauschwarzen Körper (das Vanadinsuboxyd von Berzelius) hält A. Schafarik (3), gestützt auf nachstehende Beobachtungen, für salzfähiges Vanadoxydul, V_2O_2, dessen wasserfreie Salze roth, die wasserhaltigen dunkelgrün sind. In Chlorgas erhitzt zerfällt es mit Leichtigkeit in übergehendes Vanadintrichlorid und in zurückbleibende Vanadinsäure; in heifser Salzsäure löst es sich zu einer schwarzgrünen Flüssigkeit, aus welcher durch Ammoniak schwarzgraue Flocken gefällt werden. Reducirt man Vanadinchlorid mittelst Wasserstoff in der Glühhitze, so bilden sich, neben metallischem Vanadin und weifsen Krystallen von Vanadindichlorid, VCl_2, auch braunrothe, glimmerartige, zerfliefsliche Schuppen, deren schwarzgrüne Lösung sich verhält wie die Lö-

(1) Compt. rend. LVII, 152; Chem. Soc. J. [2] I, 244; J. pr. Chem. XCI, 49; XCII, 68; Chem. Centr. 1863, 987. — (2) Jahresber. d. Frankf. physik. Vereins 1861-1862, 70; J. pr. Chem. XC, 33; Dingl. pol. J. CLXVIII, 392; Bull. soc. chim. VI, 183; Chem. Centr. 1864, 416. — (3) Wien. Acad. Ber. XLVII (2. Abth.), 246; J. pr. Chem. XC, 1; im Ausz. Chem. Centr. 1863, 634; Bull. soc. chim. VI, 23.

Vanadinverbindungen.

sung des Oxyduls in Salzsäure und die demnach als Vanadinchlorür, VCl, zu betrachten sind. Die Glasröhren, in welchen die Reduction vorgenommen wird, färben sich im Inneren rein roth von kiesels. Vanadoxydul. Die Atomwärme der *Vanadinsäure*, V_2O_6, fand Schafarik (für 158°) = 30,0 (vgl. S. 43). Beim Erhitzen von Vanadinsäure in Schwefelwasserstoffgas bildet sich unter Erglühen neben Wasser und Schwefel blauschwarzes, sprödes *Schwefelvanadin*, welches beim Glühen an der Luft oder durch Salpetersäure wieder in Vanadinsäure übergeführt wird. Sofern das spec. Gew. dieses Schwefelvanadins = 4,70 (bei 21°) und das daraus für V_2S_4 berechnete spec. Vol. = 42,8 kleiner ist als das der Vanadinsäure (52,0), vermuthet Schafarik, dafs auch hier das dem Oxydul entsprechende Schwefelvanadin, V_2S_2, entstanden sei (vgl. S. 15). Für das früher (1) erwähnte *Vanadinbromid* giebt Er jetzt nach einer Brombestimmung die Formel $V_2Br_4O_2$; es werde durch Glühen von mit Kohle gemengtem Vanadoxydul in Bromdampf als dunkelbraunes, krystallinisches, rasch zu einer anfangs braunen, dann dunkelblauen Flüssigkeit zerfliefsendes Sublimat erhalten. Ein entsprechendes Oxychlorür bildet sich wahrscheinlich beim Erhitzen von Vanadinsäure oder Vanadoxydul in Chlorwasserstoffgas. Zur Verarbeitung von Vanadinrückständen erhitzt man dieselben zweckmäfsig im trockenen Zustande mit 3 bis 4 Th. Salmiak bis zur Verflüchtigung aller Schwefelsäure, löst in Wasser (der Rückstand enthält stets Stickstoffvanadin) und fällt das Filtrat mit Chlorbaryum oder salpeters. Blei unter Zusatz einiger Tropfen Ammoniak. Die Niederschläge werden in heifser starker Salzsäure gelöst, der Baryt durch überschüssige Schwefelsäure (das Chlorblei durch Alkohol) ausgefällt und das Filtrat verdampft und geschmolzen, wo unreine Vanadinsäure bleibt.

(1) Jahresber. f. 1858, 168.

Vanadinverbindungen.

Auch C. Czudnowicz (1) hat Untersuchungen über das Vanadin ausgeführt. Er bereitete die Vanadinsäure aus dem (0,1 pC. enthaltenden) Brauneisenstein von Haverloh durch zweimaliges Glühen mit $^1/_3$ Chilisalpeter, unvollkommenes Sättigen des verdampften wässerigen Auszugs mit Salpetersäure, Fällen des Filtrats mit Chlorbaryum und Zersetzen des ausgewaschenen Niederschlags mit concentrirter Schwefelsäure. Die grüne verdünnte Lösung wird zur Verjagung der Schwefelsäure verdampft, die wässerige Lösung des Rückstands mit Ammoniak versetzt und die von dem mifsfarbigen Niederschlag (vanadins. Chromoxyd, aus welchem durch Schmelzen mit kohlens. Natron noch Vanadinsäure zu gewinnen ist) abfiltrirte Lösung unter zeitweiligem Zusatz von Ammoniak verdunstet, wo vanadins. Ammoniak herauskrystallisirt. Es wird durch vorsichtiges, bei gröfseren Mengen nicht bis zum Schmelzen gesteigertes Erhitzen in Vanadinsäure verwandelt. Die Vanadinsäure, deren Ammoniaksalz der Formel NH_4O, VO_3 entspricht, treibt beim Zusammenschmelzen mit kohlens. Alkalien 3 Aeq. Kohlensäure aus, unter Bildung von Salzen, welche nach der Formel $3 MO, VO_3$ zusammengesetzt sind. Sie verliert beim Glühen im Wasserstoffstrom annähernd 16,8 pC. Sauerstoff und geht in Vanadinoxydul (Suboxyd von Berzelius), VO, über; beim Erhitzen in Schwefelwasserstoff entsteht Schwefelvanadin von nicht constanter Zusammensetzung. Die grünen Lösungen, welche beim Behandeln der Vanadinsäure mit Salzsäure oder mit Zink und Schwefelsäure sich bilden, enthalten nach Czudnowicz Vanadinoxyd, V_2O_3, welches nach der Gleichung $2 VO_3 + 3 H = V_2O_3 + 3 HO$ entsteht. Es wird in saurer Lösung durch Uebermangansäure wieder in Vanadinsäure verwandelt und mittelst einer titrirten Lösung der ersteren läfst sich, gestützt auf dieses Verhalten, ebensowohl die Zusammensetzung der

(1) Pogg. Ann. CXX, 17; im Ausz. Chem. Centr. 1864, 161.

Vanadinverbindungen. niedrigeren Oxyde des Vanadins wie der Vanadingehalt eines Minerals ermitteln. Das von Berzelius untersuchte schwefels. Salz, VO_2, $2SO_3 + 4HO$, entspricht auch der Formel VO, $2SO_3 + 5HO$, welche als die richtigere anzunehmen ist. Aufser der wahrscheinlich existirenden Uebervanadinsäure nimmt Czudnowicz drei Oxyde des Vanadins, VO, V_2O_3 und VO_2, an. Das *Vanadinoxydul*, VO (identisch mit dem Oxyd oder Suboxyd von Berzelius) wird am besten durch Glühen der Säure im Wasserstoffstrom, in einer leichter oxydirbaren und in Säuren löslichen Form auch durch Schmelzen von vanadins. Ammoniak mit Chlornatrium im bedeckten Tiegel erhalten. Es ist ein schwarzes, bei Luftabschlufs unschmelzbares Pulver, welches bei Luftzutritt allmälig in schmelzbare Vanadinsäure übergeht und sich nur in Salpetersäure löst. Die an der Luft sich oxydirenden Salze des Vanadinoxyduls entstehen aus den sauren Lösungen der Vanadinsäure oder des Vanadinoxyds durch Reduction mit Schwefelwasserstoff, Zinnchlorür, Oxalsäure u. s. w. Sie sind rein azurblau, gummiartig oder schwer krystallisirbar und wegen ihrer leichten Veränderlichkeit von trügerischem Verhalten. Fixe Alkalien färben die Lösung kaffeebraun mit schwacher Fällung; Ammoniak fällt das Oxydul vollständig als grauen, bald rostfarbig werdenden Niederschlag; kohlens. Natron erzeugt in concentrirten Lösungen nur eine dunkelbraune Färbung, die auch bei geringem Vanadingehalt noch wahrnehmbar ist; bei gröfserer Verdünnung entsteht ein hellblauer Niederschlag, der im Ueberschufs des Fällungsmittels zu einer beim Erhitzen rasch braun werdenden Flüssigkeit sich löst. Schwefelammonium bewirkt nur theilweise Fällung unter brauner Färbung der überstehenden Lösung. Das nur in Lösung bekannte *Vanadinoxyd*, V_2O_3, bildet unkrystallisirbare, mit dunkelgrüner Farbe lösliche Salze, die sich nicht in saurer, wohl aber in alkalischer Lösung unter Bildung von Vanadinsäure oxydiren. Alkalien erzeugen braungraue, Ammoniak und kohlens.

Natron braunschwarze, Ferro- und Ferridcyankalium blaugrüne Niederschläge.

Chrom. Chromoxydsalze.

M. Siewert (1) erklärt sich bezüglich der Frage, ob die Ursache der Farbenänderung von Chromalaunlösungen von der Existenz verschiedener Modificationen des Chromoxyds (2) (Berzelius), oder von einem verschiedenen Wassergehalt des krystallisirten violetten und des amorphen grünen Salzes (Schrötter), oder endlich von einem Gemisch mehrerer, verschieden zusammengesetzter Salze (Krüger, Löwel) abhängig sei, auf Grund des nachstehenden Verhaltens im Wesentlichen für die letztere Ansicht. Aus einer frisch und kalt bereiteten Lösung von Chromalaun wird durch 2 Vol. absoluten Alkohols der gröfste Theil (über 96 pC.) des Salzes unverändert gefällt; kocht man aber die Lösung zuvor, so wird durch Alkohol entweder ein zerfliefsliches oder beständiges grünes basisches Salz gefällt, welches (bei wechselndem Wassergehalt) der Formel $6 (KO, SO_3) + 5 Cr_2O_3, 12 SO_3$ entspricht. In Lösung bleibt $2 (KO, SO_3) + 3 Cr_2O_3, 12 SO_3$. Die Ursache der Zersetzung ist demnach in der Neigung des Chromoxyds (wie auch anderer Sesquioxyde) zu suchen, vorzugsweise basische und saure Salze zu bilden, wenn die *Lösung* des Salzes auf etwa 80° erhitzt wird. Aus einer Lösung von krystallisirtem blauem schwefels. Chromoxyd wird durch Alkohol auch nach dem Kochen Nichts gefällt; auf Zusatz von Aether scheidet sich aber ein grünes syrupartiges Salz ab, welches wie das oben erwähnte auf 5 Aeq. Chromoxyd 12 Aeq. Schwefelsäure enthält, zum Beweis, dafs auch beim Kochen des reinen schwefels. Chromoxyds dieselbe Spaltung wie beim Chromalaun eintritt, und dafs in letzterem Fall das schwefels. Kali das basisch-schwefels. Chromoxyd nur mit niederreifst. Versuche, die Verbindung

(1) Ann. Ch. Pharm. CXXVI, 86; im Ausz. Chem. Centr. 1863, 792; J. pr. Chem. XC, 186; Chem. News VIII, 185. — (2) Vgl. auch Jahresber. f. 1861, 242.

Chromoxydsalze. $5\,Cr_2O_3$, $12\,SO_3$ [die vielleicht als $2\,(Cr_2O_3, 3\,SO_3) + 3\,(Cr_2O_3, 2\,SO_3)$ zu betrachten ist] direct durch Behandlung von neutralem schwefels. Chromoxyd mit Chromoxydhydrat zu erzeugen, blieben ohne Resultat, sofern stets eine auf 5 Aeq. Chromoxyd 8 Aeq. Schwefelsäure enthaltende Lösung entstand, aus welcher durch Alkohol das Salz Cr_2O_3, $2\,SO_3$ gefällt wurde. Sofern die blaue Lösung von neutralem schwefels. Chromoxyd durch kalte Digestion mit Chromoxydhydrat unter Aufnahme des letzteren grün wird, scheint die Farbenänderung beim Kochen auf demselben Grunde zu beruhen. Durch Kochen mit Salpetersäure wird die grüne Farbe wieder in Blau umgewandelt, da sowohl das neutrale, wie das saure salpeters. Chromoxyd blau (das basische aber ebenfalls grün) ist. Kalt mit Chromoxyd gesättigte Salpetersäure enthält das Salz $Cr_2O_3, 2\,NO_5$, heifs gesättigte das Salz $2\,Cr_2O_3$, $3\,NO_5$. Aus letzterem wird durch Aetheralkohol Chromoxydhydrat gefällt, während blaues neutrales salpeters. Chromoxyd in Lösung bleibt. Auch die ganz eisenfreie Lösung der neutralen schwefels. Thonerde färbt sich beim Uebergang in basisches Salz gelb, welche Farbe bei der Handelswaare mit Unrecht einem Eisengehalt zugeschrieben wird. Das neutrale schwefels. Chromoxyd entspricht bei 35° getrocknet annähernd der Formel Cr_2O_3, $3\,SO_3 + 18\,HO$; es verliert aber in kurzer Zeit und schon in gelinder Wärme 6 HO und geht, wie schon Schrötter angiebt, in höherer Temperatur in das rosenrothe, wasserfreie Salz Cr_2O_3, $3\,SO_3$ über.

Chromsäure. A. Schafarik (1) beschreibt die durch vorsichtiges Erhitzen kleiner mit Schwefelsäure durchtränkter Mengen in einer Platinschale geschmolzene Chromsäure als halb metallisch glänzende, schwarzrothe, krystallinische Masse

(1) Wien. Acad. Ber. XLVII (2. Abth.), 258; J. pr. Chem. XC, 9; Zeitschr. Chem. Pharm. 1863, 474; Chem. Centr. 1863, 660; Bull. soc. chim. VI, 21.

Chromsäure.

von scharlachrothem Pulver. An der Luft zerfliefst sie langsam, in reinem Aether löst sie sich unverändert mit rothgelber Farbe und schiefst daraus in mikroscopischen Krystallen an; auf Alkohol wirkt sie sehr heftig ein, käufliches Benzol entzündet sich damit, während über Natrium rectificirtes Steinöl kaum davon verändert wird. Der Schmelzpunkt der Chromsäure liegt nahe unter dem Siedepunkt der Schwefelsäure und ein kleiner Theil der Säure verflüchtigt sich beim Schmelzen unzersetzt, sofern sich ein röthlicher verdichtbarer Dampf entwickelt. Chlorchromsäure verwandelt sich, wenn ihr Dampf mit Wasserstoff durch ein glühendes Glasrohr geleitet wird, in braunes Chromoxyd, CrO_2, das bei stärkerer Hitze in Chromoxyd, Cr_2O_3, übergeht. Chroms. Chlorkalium schmilzt beim Erhitzen für sich unter Entwickelung von Chlor und Abscheidung von Chromoxyd. Das durch Zusammenschmelzen von chroms. Kali mit Schwefelleber dargestellte *Chromsulfid* bildet grünschwarze, zerreibliche, durch Salpetersäure leicht oxydirbare Krystalle von dem spec. Gew. 2,79 und verglimmt zu alkalisch reagirendem Chromoxyd; das durch Glühen von Chromchlorid in Schwefelwasserstoff erhaltene bildet dagegen grauschwarze, metallisch glänzende, biegsame Blättchen von dem spec. Gew. 3,77, wird von rauchender Salpetersäure nicht angegriffen und geht beim Glühen ohne Aenderung der Form in grünes Chromoxyd über. Schafarik vermuthet, ersteres sei ein alkalisches Doppelsulfid.

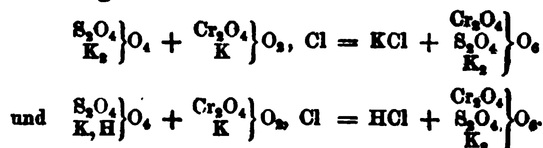
C. Rammelsberg (1) hat die früher von Brooke (2), Weifs (3) und Schabus (4) bestimmten Krystallformen des zweifach-chroms. Ammoniumoxyds (NH_4O, $2CrO_3$) nochmals krystallographisch untersucht und gefunden, dafs die von A. Weifs bestimmten beiden monoklinometrischen Chromate des Ammoniumoxydes sich nur im Combinations-

(1) Pogg. Ann. CXVIII, 158. — (2) Vgl. Jahresber. f. 1862, 149. — (3) Wien. Acad. Ber. XXXVII, 378 ff. — (4) Pogg. Ann. CXVI, 420.

Chromsäure.

habitus unterscheiden, übrigens identisch sind. An Combinationen von $+ P . - P . (\infty P \infty) . 0 P . (P \infty) + P \infty . - P \infty . + {}^1/_6 P . - {}^1/_6 P$ bestimmte Rammelsberg das Verhältniſs der Klinodiagonale a zur Orthodiagonale b zur Hauptaxe c = 1,0271 : 1 : 1,7665 und den schiefen Axenwinkel = 86°18′ und zeigt, daſs, wenn man die Klinodiagonale a mit der Hauptaxe c vertauscht, eine ähnliche Homöomorphie zwischen zweifach-chroms. Ammoniumoxyd und dem analogen Kalisalze hervortrete, wie sie zwischen dem Orthoklas und den triklinometrischen Feldspathen stattfinde.

H. Schiff (1) hat das, der von Bolley (2) beschriebenen Chromschwefelsäure entsprechende, chromschwefels. Kali dargestellt. Es entsteht sowohl bei der Einwirkung von chroms. Chlorkalium (Salz von Pelouze) auf neutrales schwefels. Kali (die beiden Salze lassen sich leicht zusammenschmelzen; bei möglichst niedrig gehaltener Temperatur treten neben Chlorkalium nur geringe Mengen gasförmiger Nebenproducte auf; wurde das schwefels. Salz in schwachem Ueberschuſs angewandt, so zieht verdünnte Salzsäure aus der gepulverten Substanz kein chroms. Chlorkalium mehr aus) als auf saures schwefels. Salz (die Reaction ist hier weniger glatt, insofern sich neben Salzsäure auch Chlor und wenig Chromacichlorid entwickelt), nach den Gleichungen :



$$\left.\begin{matrix}S_2O_4\\K_2\end{matrix}\right\}O_4 + \left.\begin{matrix}Cr_2O_4\\K\end{matrix}\right\}O_2, Cl = KCl + \left.\begin{matrix}Cr_2O_4\\S_2O_4\\K_2\end{matrix}\right\}O_6$$

$$\text{und} \quad \left.\begin{matrix}S_2O_4\\K,H\end{matrix}\right\}O_4 + \left.\begin{matrix}Cr_2O_4\\K\end{matrix}\right\}O_2, Cl = HCl + \left.\begin{matrix}Cr_2O_4\\S_2O_4\\K_2\end{matrix}\right\}O_6.$$

Auch in der gleichförmigen Schmelze, welche aus gleichen Aequivalenten von saurem schwefels. und zweifach-chroms. Kali erhalten wird, ist nach Schiff dieses Salz anzuneh-

(1) In der S. 119 angef. Abhandl. — (2) L. Gmelin's Handbuch, 5. Aufl., II, 559.

men; es kann ferner bei der Einwirkung von concentrirter Schwefelsäure auf eine concentrirte Lösung von überschüssigem zweifach-chroms. Kali (als Nebenproduct bei der Darstellung der Chromsäure nach Fritzsche) entstehen. Durch Wasser wird das chromschwefels. Kali, dessen Farbe fast dieselbe ist, wie die des zweifach-chroms. Kali's, in freie Schwefelsäure, neutrales schwefels. und zweifach-chroms. Salz zerlegt, weshalb durch Umkrystallisiren eine reine Verbindung nicht zu erhalten ist (1). — Schiff vergleicht die Chromschwefelsäure mit der Disulfurylsäure (Nordhäuser Schwefelsäure) und der Dichromsäure und hebt die Analogie derselben mit Dilactylsäure, Diäthylenalkohol u. a. hervor, die sich auch darin ausspreche, dafs sie sämmtlich durch directe Addition erhalten werden können.

Nach F. Gottschalk und E. Drechsel (2) ertheilen die Dämpfe der Chlorchromsäure der nicht leuchtenden Gasflamme eine eigenthümliche blafsviolette Färbung und das Spectrum zeigt drei violette, acht grüne, eine gelbe, drei orange und zwei rothe Linien von verschiedener Helligkeit. Sämmtliche Linien erscheinen bei Anwendung von Sauerstoff deutlicher als mit atmosphärischer Luft. Weder in die Flamme geleitetes Chlor noch Chromchlorid oder -Chlorür am Platindraht geben eigenthümliche Spectren. Die tief rothen Dämpfe der Chlorchromsäure absorbiren vor dem Spalt des Spectralapparats sämmtliches Spectrallicht, bis auf einen schmalen Streifen Roth. Chlorchromsäure.

Nach A. Vogel (3) ist das beim Leiten von trockenem Schwefelwasserstoff über Chlorchromsäure unter Erglühen

(1) Nach Schiff ist das von Reinsch (L. Gmelin's Handbuch, 4. Aufl., II, 584) beschriebene Doppelsalz von 2fach-chroms. und neutralem schwefels. Kali nur ein Gemenge dieser beiden Salze. — (2) J. pr. Chem. LXXXIX, 473 (mit Zeichnung des Spectrums); im Ausz. Bull. soc. chim. VI, 20; J. pharm. [3] XLV, 99 (auch 313); Chem. Centr. 1864, 416. — (3) Aus dem N. Rep. f. Pharm. XI, 184 in Chem. Centr. 1863, 299.

neben Salzsäure entstehende grüne Pulver kein Schwefelchrom (1), sondern Chromoxyd.

Mangan. Manganverbindungen. Bringt man, nach F. Hoppe-Seyler (2), nicht zu verdünnte Lösungen von Uebermangansäure oder übermangans. Kali in einem Glase mit parallelen Wandungen in das Sonnenspectrum, so bemerkt man eine sehr kräftige Absorption des grünen und grüngelben Lichtes. Verdünnt man die Lösung mit Wasser, so treten (besonders schön beim Auffangen des Spectrums mit einem Papierschirm) fünf deutlich unterscheidbare Streifen auf, von denen (vom Roth ab gerechnet) der erste schwache nahe jenseits der Fraunhofer'schen Linie D, der zweite dunkle in der Mitte zwischen C und b, der dritte gleichfalls sehr dunkle auf E bis b reichend, der vierte zwischen b und F und der fünfte schwächste auf F liegen. Die schön purpurrothe Lösung des phosphors. Manganoxyds zeigt, wenn concentrirt, ebenfalls die Absorption des grünen und grüngelben Lichts, aber beim allmäligen Verdünnen mit Wasser verschwindet nur die Dunkelheit in der Mitte des Spectrums, ohne daſs bestimmte Absorptionsstreifen auftreten. Salzs. und schwefels. Manganoxyd verhalten sich wie das phosphors. Salz, nur treten bei diesen neue Absorptionen in Blau und Violett hinzu. Dagegen zeigt die beim Erhitzen einer Manganverbindung mit Bleihyperoxyd und Salpetersäure entstehende rothe Flüssigkeit die fünf Absorptionsstreifen der Uebermangansäure sehr deutlich, woraus sich ergiebt, daſs hierbei die letztere, und nicht, wie H. Rose (3) annahm, Manganoxyd entsteht.

Uebermangansäure. Nach R. Böttger (4) ist das nachstehende Verfahren

(1) Vgl. L. Gmelin's Handbuch der Chemie, 4. Aufl., II, 572. — (2) J. pr. Chem. XC, 303; Zeitschr. Chem. Pharm. 1864, 91; im Ausz. Chem. Centr. 1864, 479; J. pharm. [3] XLV, 355; Bull. soc. chim. VI, 269; Sill. Am. J. [2] XXXVII, 408. — (3) Jahresber. f. 1858, 171. — (4) Beglückwünschungsschrift d. Frankf. physik. Vereins zur Jubelfeier des 100jährigen Bestehens der Senkenberg'schen Stiftung, 1863, 6; J. pr. Chem. XC, 156; Dingl. pol. J. CLXX, 286; Vierteljahrsschr. pr. Pharm. XIII, 221; im Ausz. Chem. Centr. 1864, 480; J. pharm. [3] XLV, 356.

zur Darstellung von übermangans. Kali empfehlenswerth : Man bringt 4 Unzen Kalihydrat und 2 Unzen chlors. Kali in einem nur zur Hälfte davon erfüllten Tiegel aus Eisenblech zum Schmelzen, rührt dann in die vom Feuer genommene Masse nach und nach 4 Unzen sehr feingeriebenen Braunstein ein und erhitzt dann die Mischung unter stetem Umrühren von Neuem, bis sie trocken und hart erscheint und die Wände des Tiegels einige Zeit dunkelroth glühen. Die zerriebene Masse wird nun in der Siedehitze in 5 Pfd. Wasser gelöst und in die heifse Lösung so lange Kohlensäure geleitet, bis ein Tropfen der Flüssigkeit auf weifsem Fliefspapier einen rothen, schnell braungelb werdenden, aber keinen grünen Rand zeigenden Fleck hervorbringt. Man giefst dann die erkaltete Flüssigkeit klar ab, filtrirt den Rest durch Schiefsbaumwolle und verdampft bis zur Krystallbildung. Nach 12 Stunden hat man eine schöne Krystallisation des Salzes, mit dem aus der Mutterlauge noch zu gewinnenden etwa 32 pC. des Braunsteins betragend. Reinen übermangans. Baryt erhält man leicht in grofsen derben Krystallen, wenn man die schwärzlich-grüne Lösung der geschmolzenen Masse mit Chlorbaryum ausfällt und den ausgewaschenen, in siedend heifsem Wasser vertheilten violettblauen Niederschlag so oft mit kohlens. Gas behandelt, als sich noch eine purpurfarbene Lösung von übermangans. Baryt bildet. Diese wird nach dem Erkalten durch Schiefsbaumwolle filtrirt und über Schwefelsäure verdunstet. Durch Zersetzung der Lösung des übermangans. Baryts mit schwefels. Ammoniak (oder auch das übermangans. Kali's mit Salmiak) und Verdampfen erhält man übermangans. Ammoniak in wohlausgebildeten Krystallen. — Ein Gemenge von 2 Th. trockenem übermangans. Kali und 3 Th. concentrirter Schwefelsäure entwickelt nach Böttger (1)

Uebermangansäure.

(1) In der oben citirten Schrift, 8; J. pr. Chem. XC, 161; Vierteljahrsschr. pr. Pharm. XIII, 225; Chem. Centr. 1864, 496.

wochenlang Sauerstoffgas als Ozon und wirkt als mächtiges Oxydationsmittel. Mehrere ätherische Oele (Thymianöl, Muskatblüthenöl, Terpentinöl, Spiköl, Zimmtcassienöl, Dostenöl, Rautenöl, Cubebenöl, Citronenöl) explodiren heftig, wenn man einige Tropfen mit nur einer Spur des Gemisches berührt. Andere ätherische Oele, wie auch Alkohol, Aether, Holzgeist, Benzol und Schwefelkohlenstoff entzünden sich rasch damit ohne Explosion. Trockenes Fließpapier fängt an zu glimmen unter Ausstoßen von rothen Dämpfen; Baumwolle (aber nicht Schießbaumwolle oder Schießpulver) entzündet sich. Trockene Gallussäure und Gerbsäure entzünden sich schon beim Zusammenreiben mit trockenem übermangans. Kali. Auf Zusatz weniger Tropfen Wasser entwickelt das Gemisch von übermangans. Kali und Schwefelsäure rothe Dämpfe von Uebermangansäure (1).

Arsen. Arsenverbindungen.

F. Reich (2) beobachtete eine krystallisirte, der Formel AsO_3, SO_3 entsprechende Verbindung von arseniger Säure mit Schwefelsäure. Dieselbe hatte sich 6 bis 8 Zoll dick in wasserhellen Krystalldrusen in einem Kanal abgesetzt, der auf der Muldner Hütte (Freiberg) zur Fortführung von aus Kiesen erzeugter schwefliger Säure dient. Die $^1/_2$ Zoll langen und 1 Linie dicken tafelförmigen Krystalle werden an der Luft undurchsichtig, feucht und hohl, indem Schwefelsäure abfließt, bis zuletzt nur arsenige Säure von der ursprünglichen Form zurückbleibt. Beim Erhitzen zerfällt die Verbindung in entweichende wasserfreie Schwefelsäure und in geschmolzene arsenige Säure. — Nach einer von dem verstorbenen Laurent hinterlassenen handschriftlichen Notiz (3) hatte Derselbe

(1) Vgl. auch Jahresber. f. 1862, 44. — (2) J. pr. Chem. XC, 176; kurze Notiz in Bull. soc. chim. VI, 129; J. pharm. [3] XLV, 183. — (3) Randbemerkung in Seinem Exemplar von L. Gmelin's Handbuch, welche J. Nicklès aus Veranlassung der vorstehenden Mittheilung veröffentlichte in J. pharm. [3] XLV, 184.

Arsenverbindungen.

durch Erhitzen von arseniger Säure mit concentrirter Schwefelsäure, Abgiefsen der klaren Flüssigkeit vom ungelösten Antheil und theilweises Erkaltenlassen starkglänzende Krystalle (Prismen mit rectangulärer Basis) erhalten, welche auf einem porösen Stein in trockener Luft getrocknet die Zusammensetzung $3AsO_3$, HO, $4SO_3$ ergaben (gefunden : SO_3 35,2, HO 1,8 in 100). Aus der von den Krystallen abgegossenen Säure krystallisirte nach Zusatz von Wasser arsenige Säure in regulären Octaëdern aus.

J. E. Wiederhold (1) hat über den festen Arsenwasserstoff Mittheilungen gemacht. Er bestätigt die Angabe von Soubeiran (2) u. A., dafs der aus gasförmigem Arsenwasserstoff durch Chlor abgeschiedene braune Körper nur metallisches Arsen ist; in Berührung mit Luft, Salpetersäure oder Stickoxyd bildet sich dagegen ein Gemenge von Arsen mit festem Arsenwasserstoff. Zur Darstellung des letzteren im reineren (nur etwas Kohle enthaltenden) Zustande behandelt man eine gekörnte Legirung von 1 Th. Arsen mit 5 Th. Zink (wie man sie durch anfangs gelindes, dann stärkeres Erhitzen der reinen Metalle im bedeckten Tiegel und Ausgiefsen in kaltes Wasser erhält) mit Salzsäure und wascht das ungelöst bleibende rothbraune Pulver mit Wasser. Das Product beträgt nur etwa $^1/_8$ pC. der Legirung. Die durch Messen des in der Hitze entwickelten Wasserstoffs ausgeführte Analyse entspricht annähernd der Formel As_2H. Der feste Arsenwasserstoff ist ein voluminöses, rothbraunes (ursprünglich oder fein zertheilt vielleicht gelbes), in Wasser, Weingeist, Aether, Schwefelkohlenstoff und Terpentinöl unlösliches Pulver, das bei 200° in Arsen und Wasserstoff zerfällt und

(1) Pogg. Ann. CXVIII, 615; im Ausz. J. pr. Chem. LXXXIX, 488; Chem. Centr. 1863, 679; Vierteljahrsschr. pr. Pharm. XIII, 277; Bull. soc. chim. V, 608. — (2) L. Gmelin's Handbuch der Chemie, 4. Aufl., II, 691.

Arsenverbindungen. beim Erhitzen an der Luft mit gelber Flamme verglimmt. In rauchender Salpetersäure verbrennt es unter Lichtentwickelung, in Säure von 1,2 spec. Gew. oxydirt es sich langsamer, andere verdünnte Säuren sind ohne Einwirkung. Mit Chlor, Brom oder Jod zersetzt es sich unter Feuererscheinung, mit wässerigen Alkalien entsteht langsam Arsensäure. Der Staub bewirkt Entzündung der Schleimhaut der Nase.

Nach F. A. Flückiger (1) löst sich Fünffach-Schwefelarsen, aus der Natriumverbindung $3NaS, AsS_5 + 15HO$ durch Essigsäure gefällt (2), zwar in Ammoniak vollständig auf, verhält sich jedoch in dieser Lösung wie ein Gemenge von Dreifach Schwefelarsen und Schwefel, insofern dieselbe nach kurzer Zeit Schwefel abscheidet und nach dem Verdunsten arsenigs. und unterschwefligs. Ammoniak hinterläfst. Eine ammoniakalische Lösung von Dreifach-Schwefelarsen scheidet für sich keinen Schwefel ab; sie nimmt mit Leichtigkeit 2 Aeq. Schwefel auf und zeigt dann gleichfalls das angegebene Verhalten, welches Flückiger als weiteren Beweis dafür betrachtet, dafs bei der Einwirkung von wässerigem Ammoniak auf Schwefel immer unterschwefligs. Salz entsteht. (Vgl. S. 171.)

Antimon. Müller (3) fand in dem aus dem Grauspiefsglanzerz der Caspari-Zeche bei Arnsberg dargestellten Antimonmetall nur 0,05 pC. Blei und 0,01 pC. Eisen; der Rest war reines (arsenfreies?) Antimon. E. Reichardt (4) ermittelte im Grauspiefsglanzerz von Schleiz den Gehalt an Eisen (0,7 pC.) und an Schwefelarsen (0,04 bis 0,15 pC.).

G. Gore (5) hat Seine, auszugsweise schon veröffentlichten Beobachtungen über das aus Lösungen von Drei-

(1) Vierteljahrsschr. pr. Pharm. XII, 330. — (2) Jahresber. f. 1862, 161. — (3) Arch. Pharm. [2] CXIII, 221. — (4) Dingl. pol. J. CLXIX, 281. — (5) Chem. Soc. J. [2] I, 365; Chem. News VIII, 257, 281; im Ausz. Chem. Centr. 1864, 262; J. pharm. [3] XLV, 459.

Antimon.

fach-Chlor-, Brom- und Jodantimon electrolytisch abgeschiedene explosive Antimon in einer ausführlicheren Abhandlung dargelegt, welcher wir zur Ergänzung des schon früher Gegebenen (1) Folgendes entnehmen. — Als wesentliche Bedingungen für die Darstellung des explodirbaren Metalls bezeichnet Gore schwache constante Ströme (eine Batterie von 3 Elementen von Smee oder Grove) und stark saure Lösungen. Bei der Electrolyse der Chlorantimonlösung (diese wird erhalten aus 1 Th. Antimonoxyd und 5 bis 6 Th. Salzsäure von 1,12 spec. Gew.) mufs der Strom eine solche Stärke haben, dafs die Menge des Metalls, welche in einer Stunde auf einem Quadratzoll der Kathode (diese kann aus Kupfer, Silber oder Platin bestehen) niedergeschlagen wird, mehr als 0,045 Grm. beträgt; sobald diese Grenze erreicht wird, scheidet sich plötzlich statt des schwarzen amorphen explosiven Metalls reines krystallinisches und graues Antimon ab. Bei der Electrolyse des Bromantimons (die Lösung wird aus 1 Th. Antimonoxyd und 10 Th. wässeriger Bromwasserstoffsäure von 1,3 spec. Gew. erhalten) soll die Menge der in einer Stunde auf dem Quadratzoll niedergeschlagenen Schicht 0,194 Grm. bis 0,324 Grm., bei der des Jodantimons (1 Th. Antimonoxyd ist in 15 Th. wässeriger Jodwasserstoffsäure von 1,25 spec. Gew. zu lösen) 0,0648 Grm. betragen. — Für das aus Chlorantimon abgeschiedene Metall ist die Temperatur, bei welcher die plötzliche Wärmeentwickelung stattfindet, nach äufseren Umständen wechselnd; sie beginnt schon bei 77°, erreicht aber ihre volle Intensität erst, wenn das Metall in seiner ganzen Masse auf 93° bis 99° erhitzt wurde; Berührung mit einem rothglühenden Draht oder Ritzen mit einer Metallspitze bewirkt die plötzliche Zersetzung schon bei gewöhnlicher Temperatur. Ist das Metall von einem guten Wärmeleiter, z. B. heifsem

(1) Jahresber. f. 1862, 162; vgl. auch Jahresber. f. 1855, 382; f. 1858, 177.

Antimon. Wasser, umgeben, so findet die Entladung nur allmälig statt. — Das aus Bromantimonlösung gefällte Metall ist heller gefärbt, matter und weniger fest als das aus Chlorantimon erhaltene; auf 121° erhitzt, entwickelt es bei der Berührung mit einem rothglühenden Draht mit explosionsartiger Heftigkeit bedeutende Wärme; ist das Metall nicht vorläufig auf diese Temperatur erhitzt, so bleibt die Wärmeentwickelung auf die mit dem Draht berührte Stelle beschränkt. Auch wenn die erhitzte Substanz mit einer Stahlspitze geritzt wird, zeigt sie keine Wärmeentwickelung (für sich erhitzt explodirt sie bei ungefähr 160°). In einer Glasröhre geschmolzen gab es unter Zurücklassung von metallischem Antimon eine flüchtige Substanz von Butterconsistenz, deren Menge in den verschiedenen Schichten eines und desselben Niederschlages von 18,4 bis 20,5 pC. wechselte und welche nach Gore ein Gemenge von Dreifach-Bromantimon mit wässeriger Bromwasserstoffsäure ist. — Die dritte Varietät des explosiven Metalls, aus Jodantimon erhalten, ist grau, schuppig, von wenig metallischem Ansehen und leichter zerreiblich als die beiden vorhergehenden. Sie zeigt eine viel geringere Wärmeentwickelung (diese tritt ein, wenn das Metall in seiner Masse auf 176° erhitzt worden ist; Berührung mit einem glühenden Draht bewirkt dieselbe nur dann, wenn das Metall vorher mindestens auf 170° erhitzt war) und gröfsere Zersetzbarkeit; häufig zerfällt sie schon in der electrolytischen Flüssigkeit unter Entwickelung von Wasserstoff zu Pulver. Beim Erhitzen in einer Röhre wurden daraus 22,2 pC. eines festen, rothen, schmelzbaren, mit Feuchtigkeit durchtränkten Sublimates (Dreifach-Jodantimon mit wässeriger Jodwasserstoffsäure) erhalten. — Alle drei Varietäten geben durch andauerndes mäfsiges, die Temperatur der plötzlichen Zersetzung nicht erreichendes Erhitzen ihre Wärme allmälig ab; auch lassen sie sich nicht längere Zeit unverändert aufbewahren, nach ein- oder mehrjähriger Frist zeigen sie saure Reaction und säuerlichen Geruch, die

ihnen im unzersetzten Zustand nicht zukommen und geben dann bei der Digestion mit verdünnter Salzsäure und Weinsäure viel mehr lösliche Substanz ab als frisch dargestellt, wonach auch Gore die Ansicht, daſs das explosive Metall eine chemische, wiewohl nach schwankenden Verhältnissen gebildete und unbeständige Verbindung ist, für die begründetere hält. Er bespricht noch das galvanische Aequivalent dieser Niederschläge (die Mengen derselben, welche gleichen Gewichtsmengen gelösten Zinks entsprechen) und die sehr verschiedenen Wärmemengen, welche sie bei der vollständigen plötzlichen Zersetzung, je nach der Anfangstemperatur des Metalls, entwickeln. — Bei der Electrolyse einer wässerigen Lösung von Fluorarsen erhielt Gore einen schuppigen Niederschlag, der ebenfalls schwache thermische Eigenschaften zeigte; Fluorantimon gab dagegen nur gewöhnliches krystallinisches Metall. — Auch andere Metalle scheinen sich bei der galvanischen Fällung mit Bestandtheilen des Electrolyten verbinden zu können: Silber, das aus einer mit Schwefelkohlenstoff versetzten Lösung von Cyansilber-Cyankalium niedergeschlagen wird, zeigt sich in seinen Eigenschaften sehr verschieden von dem aus reinem Doppelcyanür gefällten Metall. Antimon.

J. Werther (1) fand mittelst des Spectroscops in käuflichem Tellur neben Blei einen Gehalt an Thallium. Das reine Tellur erleuchtet das grüne und blaue Spectralfeld bis etwa 175° (wenn die Natriumlinie bei 100° steht) sehr hell, ohne deutliche Linien; bei einem Thalliumgehalt tritt die grüne Linie desselben bei 117° bis 118° auf. Das Spectrum des Blei's unterscheidet sich von dem ähnlichen des Selens darin, daſs die zahlreichen Lichtlinien des Selens im Blau und Grün in fast gleichem Abstand von einander auf einem sehr hell bis 190° erleuchteten Untergrund sich Tellur.

(1) J. pr. Chem. LXXXVIII, 180; Chem. Centr. 1864, 404, 448.

abheben, während die grünen Linien des Blei's zwischen 110° und 123° enge neben einander, von da in weiteren Abständen liegen und sich aus einem bis 165° wenig erleuchteten Untergrund abheben.

Wismuth. W. B. Herapath (1) macht auf den oft 0,05 bis 0,1 pC. betragenden Arsengehalt der käuflichen, als Arzneimittel verwendeten Wismuthsalze aufmerksam. Er empfiehlt, zur Entfernung des Arsens das Wismuthpräparat wiederholt mit verdünnter Natronlauge auszukochen, das ausgewaschene Oxyd in wenig Salpetersäure zu lösen und wieder durch Wasser zu fällen. Die alkalische Lösung enthält aufser Arsen auch Thallium (vgl. S. 246).

Zink. Fr. Stolba (2) hat nach dem zur Gewinnung von Bleikrystallen angewendeten Verfahren (3) auch grofse Krystalle von Zink erhalten. Es waren flache, vollkommen ausgebildete, senkrecht auf die Hauptaxe spaltbare, hexagonale Pyramiden, deren Kantenlänge 6 bis 7 MM. betrug (vgl. bei Zinkäthyl).

Zinkoxydhydrat. Cornu (4) untersuchte krystallisirtes Zinkoxydhydrat, ZnO, HO, welches sich sehr langsam in einer ammoniakalischen Zinkoxydlösung bildete, in welche eine mit Messingdraht umwickelte Zinkplatte tauchte. Die zum Theil 2 MM. breiten und 3 bis 4 MM. langen Krystalle waren rhombische Prismen ∞P mit $\infty \bar{P} \infty$, $\infty \breve{P} \infty$ und P; $\infty P : \infty P = 117^0 30'$ und P : P über die Endecke $= 119^0 50'$. Sie wurden nur schwierig von Säuren angegriffen und verloren den Wassergehalt erst in ziemlich hoher Temperatur.

Indium. Für die Fruchtbarkeit spectralanalytischer Untersuchungen hat die Entdeckung eines vierten neuen Metalls durch F. Reich und Th. Richter einen abermaligen

(1) Pharm. J. Trans. IV, 302; Rép. chim. appliquée V, 58; Dingl. pol. J. CLXIX, 40. — (2) J. pr. Chem. LXXXIX, 122; Chem. Centr. 1863, 768. — (3) Jahresber. f. 1862, 178. — (4) Bull. soc. chim. V, 64; Chem. Centr. 1863, 896.

Beleg geliefert. Dieselben hatten zwei Erzsorten (wesentlich Gemenge von Schwefelkies, Arsenkies, Blende und Bleiglanz, nebst geringen Mengen anderer metallischer Verbindungen, mit Kieselsäure und erdigen Substanzen) geröstet, mit Salzsäure zur Trockne verdampft und der Destillation unterworfen und beobachteten bei der Prüfung des so erhaltenen unreinen Chlorzinks eine indigblaue, bis jetzt nicht bekannte Spectrallinie. Eine nähere Untersuchung ergab, dafs dieselbe einem Metall angehört, welches Reich und Richter in kleiner Menge isolirt und *Indium* genannt haben und für welches Sie in Ihrer ersten kurzen Notiz (1) vorläufig folgende Eigenschaften als characteristisch anführen: Es bildet ein zerfliefsliches, lösliches Chlorid, dessen saure Lösung nicht fällbar ist durch Schwefelwasserstoff, wohl aber durch Ammoniak; das gefällte Oxydhydrat wird beim Erhitzen mit Soda auf Kohle leicht zu bleigrauen dehnbaren Metallkörnern reducirt, welche für sich erhitzt einen gelblichen Beschlag geben, der beim Erhitzen mit Kobaltlösung keine characteristische Färbung annimmt. Die Verbindungen des Metalls geben ein Spectrum mit zwei hellen Linien, von welchen die eine etwas brechbarer ist als die Strontiumlinie γ und die andere, viel schwächere, der violetten Kaliumlinie β nahe liegt. Reich und Richter fanden später (2), dafs das neue Metall nur in der Zinkblende und in dem aus Freiberger blendigen Erzen destillirten Zink enthalten ist; letzteres gab etwa 0,1 pC. an Indiumoxyd. Das angewandte Scheidungsverfahren war folgendes: Die indiumhaltige Auflösung wurde durch überschüssiges Ammoniak

Indium.

(1) J. pr. Chem. LXXXIX, 441; Chem. Centr. 1863, 799; Dingl. pol. J. CLXX, 77; Bull. soc. chim. V, 604; Chem. News VIII, 128; Phil. Mag. [4] XXVI, 488; Instit. 1864, 136; Vierteljahrsschr. pr. Pharm. XIII, 268; Zeitschr. anal. Chem. II, 371; N. Arch. phys. nat. XIX, 144. — (2) J. pr. Chem. XC, 172; Chem. Centr. 1864, 506; Phil. Mag. [4] XXVII, 199; Instit. 1864, 175; Sill. Am. J. [2] XXXVII, 269.

Indium. gefällt, der geringe eisenhaltige Niederschlag in Säure gelöst, die Lösung mit Schwefelwasserstoff behandelt, das Filtrat nach der Oxydation abermals durch Ammoniak gefällt, der Niederschlag wieder gelöst und durch überschüssiges Kali gefällt. Das Eisenoxyd wurde zuletzt (die Trennung desselben durch essigs. Natron gelang nicht) durch doppelt-kohlens. Natron aus der Lösung fractionirt und vorsichtig gefällt und aus dem Filtrate durch Kochen unter weiterem Zusatz von Natronsalz das kohlens. Indium abgeschieden. — Reich und Richter geben nun in dieser zweiten Mittheilung eine genauere Characteristik der Spectrallinien; bezüglich der anderen Eigenschaften des Metalls bemerken Sie noch Folgendes: Der auf Kohle beim Erhitzen gebildete Beschlag läfst sich mit der Reductionsflamme nur schwierig verjagen und färbt diese violett; dieselbe Färbung ertheilen geeignete Indiumsalze auch der Flamme einer Bunsen'schen Lampe. — Das Metall löst sich in Salzsäure unter Gasentwickelung auf; die Lösung wird durch Ferrocyankalium weifs, mit einem bläulichen Stich (wohl von Eisengehalt herrührend) gefällt; Ferridcyankalium giebt keine Fällung; Rhodankalium eine schwache röthliche Färbung. — Weinsäure verhindert die Fällung des Oxydes durch Ammoniak; Schwefelammonium bringt in einer solchen ammoniakalischen Lösung einen voluminösen weifsen, durch Spuren von Schwefeleisen schwach grünlich gefärbten Niederschlag hervor. Andererseits gab die salzs. Lösung des Metalls, mit Ammoniak übersättigt und dann mit Schwefelammonium versetzt, einen graubraunen Niederschlag (Reich und Richter lassen es für jetzt unentschieden, ob diese Färbung dem Schwefelindium selbst oder einer Verunreinigung zukömmt). Kali fällt die Lösungen wie Ammoniak. Kohlens. Natron giebt einen krystallinischen Niederschlag von kohlens. Salz. — Das geglühte, noch Spuren von Eisenoxyd enthaltende Oxyd ist gelblich gefärbt und in Säuren leicht löslich; es unterscheidet sich von Thonerde durch

sein Verhalten zu Kobalt und seine Reducirbarkeit, durch seine leichte Löslichkeit in Säuren auch nach starkem Glühen und die Unlöslichkeit in Kali; auch bildet die schwefels. Lösung mit schwefels. Kali keinen Alaun. Durch Wasserstoff wird das Oxyd in der Glühhitze nicht reducirt; mit Kohlenpulver gemengt giebt es bei schwachem Glühen im Chlorstrom flüchtiges, festes, theilweise krystallinisches Chlorid von gelber Farbe, die aber vielleicht von einem Eisengehalt herrührt. An der Luft zerfliefst das Chlorid; beim Eindampfen der Lösung zersetzt es sich theilweise, indem Salzsäure entweicht.

Zinn. Zinnverbindungen.

C. Rammelsberg (1) hat einige krystallisirte Zinnhüttenproducte von dem böhmischen Zinnwerk Schlackenwalde untersucht. 1) Eine 18,91 pC. Kupfer und 80,83 pC. Zinn enthaltende Legirung (Cu_3Sn_7) von dem spec. Gew. 6,994; lange, weifse, hexagonale Prismen, deren sechs Flächen Winkel von nahe 120° bilden, ähnlich der Legirung $CuSn_2$, welche von Miller (2) beschrieben wurde. 2) Eine 8 pC. Eisen und 92 pC. Zinn enthaltende Legirung ($FeSn_5$ oder $FeSn_6$) von dem spec. Gew. 7,534; feine, hellgraue, quadratische Prismen (mit Winkeln von 90° und 135°). Aehnliche Legirungen (Fe_3Sn; $FeSn_2$; Fe_3Sn_4 und Fe_4Sn) sind von Lassaigne, Nöllner (3) und Berthier beobachtet worden. 3) Ein wahrscheinlich durch Zusammenschmelzen von Wolfram mit Zinnstein und Quarz entstandenes schwarzes, zum Theil krystallisirtes Product, von dem spec. Gew. 4,524 und der Formel $4(RO, WO_3) + 3[2RO, 3(SnO_2, SiO_2)]$ entsprechend zusammengesetzt ($RO = {}^4/_5 FeO : {}^1/_5 MnO$). Die lang prismatischen, rechtwinkelig vierseitigen Krystalle sprechen für die Isomorphie der Salze der Zinn- und Wolframsäure. — Die krystallisirten Metalllegirungen sind nach Ram-

(1) Pogg. Ann. CXX, 54; im Ausz. Chem. Centr. 1864, 263; Bull. soc. chim. VI, 353. — (2) Pogg. Ann. XXXVI, 478. — (3) Jahresber. f. 1860, 188.

melsberg als *isomorphe Mischungen* der Metalle zu betrachten, deren Zusammensetzung defshalb ohne Aenderung der Form wechselt und bei welchen die Isomorphie, wie die Heteromorphie (Dimorphie) der Metalle sich vielfach zu erkennen giebt. Er führt zur Begründung dieser Ansicht eine Anzahl krystallisirter Legirungen, sowie die Metalle an, welche danach als heteromorph zu betrachten wären (vgl. auch S. 2).

Blei. Einer Reihe von Versuchen, welche R. Kersting (1) in Riga über die Anwendbarkeit von Bleiröhren zu Wasserleitungen anstellte, entnehmen wir die nachstehenden Zahlen, welche den Gehalt an Blei in Granen angeben, der sich in 10 Pfund der verschiedenen Sorten Wasser bei 24stündiger Berührung mit Bleiröhren zeigte :

	Dest. Wasser 1/100 NaO, CO_2	Düna-wasser	Canal-wasser	Dest. Wasser 1/100 NH_4O, NO_5	Hartes Brunnenwasser	Dest. Wasser 1/100 KO, NO_5
Blei	0,38	0,19	0,15	0,15	0,04	0,01

Kersting schliefst hieraus, dafs das Blei am stärksten von kohlens. Alkali angegriffen werde und dafs die Anwesenheit salpeters. Salze ohne wesentlichen Einflufs ist. Röhren von Kupfer oder Eisen geben ebenfalls Metall an das Wasser ab, erstere am meisten (bis zu 6,4 Gran in 10 Pfd.) bei Anwesenheit von (1 pC.) salpeters. Ammoniak, letztere am wenigsten bei einem Gehalt des Wassers an kohlens. Natron. Durch Filtriren des Wassers über etwas Holzkohle läfst sich der geringe (von der Medicinalbehörde Riga's als ganz unschädlich betrachtete) Metallgehalt vollständig entfernen. Die quantitative Bestimmung geschah durch Vergleichung der Färbungen, welche durch Schwefelwasserstoff in dem zu prüfenden Wasser und in Probelösungen von bestimmtem Metallgehalt entstanden. — J. C. Lermer (2) hat den Einflufs untersucht, welchen das Wasser in Dampfform (neben Luft und Kohlensäure) auf das metallische Blei und seine Legirungen mit

(1) Dingl. pol. J. CLXIX, 183. — (2) Dingl. pol. J. CLXVII, 348.

Zinn ausübt. Er hebt als wesentliches Resultat hervor, dafs ein einfacher Dampfstrom, wie er in den gewöhnlichen Destillationsapparaten erzeugt wird, sehr energisch oxydirend auf reines Blei wirkt, dafs aber diese Wirkung durch einen Gehalt an Zinn rasch vermindert wird, in der Art, dafs sie bei 10 pC. Zinn nur etwa 0,3 bis 0,4, bei 50 pC. 0,13 bis 0,11 der für reines Blei geltenden beträgt. Je gröfser der Zinngehalt der Löthstellen ist, desto geringer ist die Gefahr, dafs die wässerigen Destillate Blei enthalten, jedoch scheint auch ganz reines Zinn nicht absolut widerstandsfähig gegen den Dampfstrom zu sein.

F. C. Calvert und R. Johnson (1) fanden bei Versuchen über die Einwirkung von Schwefelsäure auf Blei von verschiedener Reinheit (chemisch reines Blei, gewöhnliches Blei mit 0,4 pC. Zinn, 0,36 pC. Eisen und 0,4 pC. Kupfer, und Jungfernblei von Derbyshire mit 0,01 pC. Zinn, 0,3 pC. Eisen und 0,4 pC. Kupfer), dafs dieses Metall von der Säure um so mehr angegriffen wird, je reiner dasselbe ist. Die Quantität der einwirkenden Säure scheint (sofern eine schützende Decke von schwefels. Salz entsteht) auf die Menge des sich lösenden Blei's ohne Einflufs zu sein, wohl aber die Temperatur und Concentration. Während eine Säure von dem spec. Gew. 1,842 bei gewöhnlicher Temperatur auf den Quadratmeter Fläche von gewöhnlichem Blei 67,7 Grm., von Jungfernblei 134 Grm. und von ganz reinem Blei 201 Grm. löste, nahm eine Säure von 1,705 spec. Gew. bei 45° beziehungsweise nur 54, 56 und 59 Grm. auf. Mit diesem Resultat in Einklang steht die Analyse des Bleis der Platten zweier Schwefelsäurekammern, von welchen das eine (bei einem Gehalt von 0,9 pC. Zinn) bei 15jährigem Gebrauch nur

(1) Chem. Soc. J. [2] I, 66; Chem. News VII, 44; Compt. rend. LVI, 140; Instit. 1863, 25; J. pharm. [3] XLIII, 218; J. pr. Chem. XCI, 183; Dingl. pol. J. CLXVII, 356; Chem. Centr. 1863, 559; Zeitschr. Chem. Pharm. 1864, 286.

wenig angegriffen war, während das nur Spuren von Zinn enthaltende Blei der anderen Kammer nach kaum einjähriger Verwendung überall stark corrodirt sich zeigte.

Bleiverbindungen. Schwefelblei erhält man, nach Fr. Stolba (1), leicht in prachtvollen Drusen krystallisirt, wenn man dasselbe im gepulverten Zustande mit Kreide gemengt zum Rothglühen erhitzt. Nach dem Erkalten sind die Wände des Tiegels mit deutlichen Krystallen überzogen.

G. F. Rodwell (2) hat das Verhalten des schwefels. Bleis und Schwefelbleis gegen Wasserstoff und Kohlenoxyd näher untersucht. Erhitzt man schwefels. Blei in Glasröhren (welche davon kaum angegriffen werden) in einem Strome von ganz reinem Wasserstoffgas, so entwickeln sich noch vor dem Glühen gleichzeitig Wasser und schweflige Säure, allen Sauerstoff und die Hälfte des Schwefels enthaltend. In der Röhre bleibt ein Gemenge von metallischem Blei und Schwefelblei, welches erst bei stärkerem Erhitzen unter Rücklassung von reinem Blei die andere Hälfte des Schwefels als Schwefelwasserstoff entwickelt. Die ihrer Menge nach bestimmten Producte der Zersetzung (Blei, Wasser, schweflige Säure und Schwefelwasserstoff) entsprechen genau der Gleichung: $2(PbO, SO_3) + H_7 = Pb_2 + SO_2 + HS + 6HO$. Die Reduction des schwefels. Bleis durch Kohlenoxyd geht weit schwieriger und erst in weit höherer Temperatur vor sich, was zur Folge hat, dafs ein Theil des zuerst gebildeten Schwefelbleis auf noch unzersetztes schwefels. Blei einwirkt und damit die ursprünglich der Gleichung: $2(PbO, SO_3) + 6CO = Pb + PbS + SO_2 + 6CO_2$ entsprechende Zersetzung verwickelter macht. Die Menge des Rückstands (Blei, Bleioxyd und Schwefelblei) und die der

(1) J. pr. Chem. LXXXIX, 122; Chem. Centr. 1863, 768. — (2) Chem. Soc. J. [2] I, 42; im Ausz. Chem. Centr. 1863, 865; Zeitschr. anal. Chem. II, 370.

flüchtigen Producte (schweflige Säure und Kohlensäure) entspricht der Gleichung : $19(PbO, SO_3) + 48CO = Pb_8 + 4PbO + 7PbS + 12SO_2 + 48CO_2$. 16 Aeq. des schwefels. Bleis werden dabei zuerst nach obiger Gleichung reducirt und 1 Aeq. des gebildeten Schwefelbleis zersetzt die übrigen 3 Aeq. schwefels. Bleis nach der bekannten Gleichung : $3(PbO, SO_3) + PbS = 4PbO + 4SO_2$. Die Menge der gebildeten Producte wechselt indessen mit der Temperatur und der Art der Vertheilung (der Dicke der Schichte) des schwefels. Salzes. — Gefälltes Schwefelblei nimmt beim Trocknen an der Luft stets Sauerstoff auf, dessen Menge bei 50° 0,006 bis 0,008 pC., bei 100 bis 120° 0,1 bis 0,2 pC. des Schwefelmetalls beträgt. Es entsteht dabei schwefligs. (nicht schwefels.) Blei, sofern verdünnte Säuren demselben unter Entwickelung von schwefliger Säure Blei entziehen. Beim Erhitzen auf 125 bis 150° entwickelt das Schwefelblei an der Luft schweflige Säure, indem es bisweilen unter Erglühen verglimmt. Aus essigs. Blei gefällt reifst es stets einen Theil dieses Salzes mit nieder. Vollkommen rein erhält man es durch Behandeln des gut ausgewaschenen und in kaltem Wasser vertheilten Niederschlags mit Schwefelwasserstoff, nochmaliges Auswaschen, Trocknen unter 100° und gelindes Erhitzen zuerst in trockenem Schwefelwasserstoffgas, zuletzt in Wasserstoffgas. Das bei 100° getrocknete Schwefelblei vermindert sein Volum beim Glühen in Wasserstoff-, Kohlenoxyd- oder Kohlensäure-Gas um etwa $^1/_3$, indem es in eine hellgraue sehr cohärente und bei längerem Glühen krystallinische Masse übergeht. Dieselbe besteht aus glänzenden mikroscopischen Würfeln, Octaëdern und tafelförmigen Krystallen, an welchen letzteren das eine Ende stets flach, das andere Ende abgerundet oder kugelig ist. Am gröfsten werden diese Krystalle, von welchen ein Theil auch sublimirt, bei beinahe vollendeter Reduction. In einer Atmosphäre von reinem Kohlenoxydgas verliert das Schwefelblei in der Rothglühhitze, Bleiverbindungen.

Bleiverbindungen.

indem es ohne zu schmelzen in die eben beschriebene krystallinische Masse übergeht, etwa $^{1}/_{2}$ pC. Schwefel; in heftiger Weifsglühhitze schmilzt es unter nicht gröfserem Schwefelverlust (der als Schwefelkohlenstoff entweicht) und unter Bildung glänzender, oft $^{1}/_{16}$ Zoll langer, würfelförmiger Krystalle, welche sich in dem vorderen Ende der Röhre absetzen.

Eine Lösung von basisch-essigs. Blei giebt in einer Flüssigkeit, welche auch nur 1 pC. eines salpeters. Salzes enthält, nach E. Guignet (1) einen in Wasser nur wenig, aber in Bleiessig löslichen, aus heifser Lösung krystallisirbaren Niederschlag von basisch-salpeters. Blei, NO_5, 2PbO, HO. Fällt man Bleiessig mit salpeters. Blei aus, so bleibt eine in Nadeln krystallisirbare Verbindung von essigs. und salpeters. Blei in Lösung.

C. Stammer (2) hatte die Beobachtung gemacht, dafs mit wenig Kalkhydrat versetzte Gypslösung sowohl nach Zusatz von überschüssigem Bleiessig als von neutralen Bleisalzen ein alkalisch reagirendes schwefelsäurehaltiges Filtrat giebt, in welchem Essigsäure einen Niederschlag von schwefels. Bleioxyd erzeugt. Auch für reine Gypslösung fand Er ein ähnliches Verhalten gegen Bleiessig. Da neutrale Gypslösung kein schwefels. Bleioxyd aufnimmt und bei der Fällung neutraler Bleisalze durch äquivalente Mengen von schwefels. Kalk das Filtrat schwefelsäurefrei ist, so folgerte Stammer, dafs frisch gefälltes schwefels. Bleioxyd durch alkalische Gypslösung gelöst werde. — Nach W. Städel (3), welcher denselben Gegenstand weiter verfolgt und Versuche über das Verhalten von Bleiessig (Er prüfte halbessigs. und drittelessigs.

(1) Compt. rend. LVI, 358; Bull. soc. chim. V, 114; Zeitschr. Chem. Pharm. 1863, 191; J. pr. Chem. LXXXIX, 251; Chem. Centr. 1863, 689. — (2) Dingl. pol. J. CLXV, 209 (1862); Zeitschr. anal. Chem. I, 482 mit Bemerk. von Fresenius. — (3) Zeitschr. anal. Chem. II, 180; Chem. Centr. 1864, 810.

Salz) zu neutraler Gypslösung mitgetheilt hat, beruht die Erscheinung jedoch darauf, dafs freies Bleioxyd (welches unter den angegebenen Umständen abgeschieden wird) neben schwefels. Kalk in die Lösung übergeht und sich mit diesem erst beim Ansäuren der Flüssigkeit umsetzt. Auch löst dritteleessigs. Bleioxyd nach Städel etwas schwefels. Bleioxyd, halbs. dagegen nicht. — Derselbe hat ferner die Löslichkeit des schwefels. Bleioxydes in essigs. Kalk bestimmt : 12,2 Th. essigs. Kalk (in sehr verdünnter Lösung) nehmen 1 Th. schwefels. Bleioxyd auf.

Ueber das Vorkommen, die Gewinnung und das Verhalten des Thalliums sind auch in diesem Jahre wieder eine Reihe von Mittheilungen gemacht worden, welchen wir zur Ergänzung des im Jahresbericht für 1862, S. 176 Zusammengestellten Folgendes entnehmen : Nach R. Böttger (1) enthält das an Cäsium und Rubidium reiche Badesalz von Nauheim Spuren von Chlorthallium. Ebenso das Badesalz von Orb und das Mutterlaugensalz der Soole von Dürrenberg. Entzieht man dem ersteren Salz durch öftere Behandlung mit 80procentigem Alkohol das Chlor-Cäsium und -Rubidium und vermischt dann die wässerige Lösung der in Alkohol ungelöst bleibenden Salzmasse mit wenig Platinchlorid, so entsteht ein hellgelber Niederschlag, der hauptsächlich aus Thalliumplatinchlorid besteht und nach mehrmaligem Auskochen mit wenig Wasser die Thalliumlinie, besonders characteristisch bei Anwendung einer Wasserstofflamme zeigt. Böttger (2) fand ferner Thallium in dem Kammerschlamm der Schwefelsäurefabrik zu Oker, in dem Flugstaub der Pyrite von Theux bei Thallium.

(1) In der S. 185 angef. Abhandl. — (2) Jahresber. des Frankf. physik. Vereins, 1861-62, 58; Ann. Ch. Pharm. CXXVI, 175; J. pr. Chem. XC, 22; Vierteljahrsschr. pr. Pharm. XII, 365; Chem. Centr. 1863, 404; Dingl. pol. J. CLXVIII, 438; im Ausz. Ann. ch. phys. [3] LXVIII, 500; Bull. soc. chim. V, 451.

Thallium. Spaa, wie in der aus manchen Kiesen bereiteten Schwefelsäure. Der in letzterer durch Salzsäure entstehende Niederschlag enthalte Chlorthallium. Der selenreiche Schlamm der Zwickauer Fabrik, wie überhaupt der von der Verarbeitung von Rohschwefel, Kupferschiefer oder Blende resultirende Schlamm soll dagegen thalliumfrei sein. — Fr. Kuhlmann (1) erklärt die Thatsache, dafs Böttger in dem Schlamm einer Anzahl mit Kiesen arbeitender Schwefelsäurefabriken kein Thallium auffinden konnte, dadurch, dafs dasselbe in diesen Fabriken bis in die Bleikammer fortgerissen und von der stets sich erneuernden Säure gelöst werde. In der Fabrik zu Lille befindet sich vor der Bleikammer ein grofser Raum, in welchem sich die leichter verdichtbaren Substanzen, wie arsenige Säure, Selen und auch das Thallium absetzen. Es giebt indessen auch Schwefelkiese, wie die von Saint-Bel bei Lyon, welche keine Spur Thallium enthalten. — W. F. Röpper (2) fand Spuren von Thallium in dem Flugstaub, der sich an den Siedekesseln amerikanischer Eisenwerke, welche (schwefelkieshaltige) Anthracite als Brennmaterial benutzen, absetzt. W. Herapath (3) fand, wie auch Crookes bestätigt, etwas Thallium im Wismuth.

W. Crookes (4) verfährt zur Gewinnung des Thal-

(1) Compt. rend. LVI, 171; Instit. 1863, 26; Ann. ch. phys. [3] LXVII, 428; Bull. soc. chim. V, 122; J. pr. Chem. LXXXVIII, 443; Dingl. pol. J. CLXVII, 455. — (2) Sill. Am. J. [2] XXXV, 420. — (3) In der S. 236 angef. Abhandl. — (4) Chem. News VIII, 159; Rép. chim. appliquée V, 485; J. pharm. [3] XLV, 216; Chem. Centr. 1864, 401. W. Crookes (Phil. Mag. [4] XXVI, 55; J. pr. Chem. XC, 19) hat Seine Ansprüche bezüglich der Priorität der Entdeckung des Thalliums durch eine weitere Aufzählung von Thatsachen geltend gemacht (vgl. Jahresber. f. 1862, 177). Im Mining-Journal vom 14. Juli 1857 findet sich eine Angabe, dafs ein gewisser Jos. Jones in den Abfällen der Schwefelsäurefabrikation ein als *Sulphurium* bezeichnetes, dem Arsen, Silber oder Aluminium verwandtes Metall aufgefunden habe, von welchem E. D. H. (Chem. News VII, 263) vermuthet, es sei identisch mit dem Thallium.

lliums aus grofsen Massen des Flugstaubs der Schwefelsäurefabriken in folgender Weise : Der (in der Regel auch Quecksilber, Kupfer, Arsen, Antimon, Eisen, Zink, Cadmium, Kalk, Selen, Ammoniak, Schwefelsäure, Salzsäure und Salpetersäure enthaltende) Staub wird in grofsen hölzernen Gefäfsen zweimal mit dem gleichen Gewicht kochenden Wassers angerührt, die nach 24 Stunden abgehobene Flüssigkeit mit einem grofsen Ueberschufs concentrirter Salzsäure vermischt und das sich abscheidende unreine Chlorthallium (aus 6000 Pfund Staub etwa 68 Pfund betragend) auf Leinwandfiltern ausgewaschen und abgeprefst. Dasselbe wird nun durch Abrauchen mit dem gleichen Gewicht concentrirter Schwefelsäure in schwefels. Thallium, dieses durch Fällung mit Salzsäure wieder in Chlorthallium und letzteres nochmals in schwefels. Salz verwandelt, indem man es mit $^{2}/_{3}$ seines Gewichts concentrirter Schwefelsäure bis zum Verjagen der Salzsäure erhitzt. Das krystallinisch erstarrende und unter heftiger Erhitzung in Wasser sich lösende schwefels. Thallium wird unter Zusatz von etwas Schwefelwasserstoff in 10 Th. heifsen Wassers gelöst und das Filtrat der Krystallisation überlassen. Durch Glühen mit schwarzem Flufs wird das schwefels. Salz nur theilweise reducirt; beim Eintragen in schmelzendes Cyankalium entsteht eine leicht schmelzbare, graphitähnliche Masse von Thalliumsulfür. Quantitäten von weniger als $^{1}/_{2}$ Pfund des Salzes reducirt man am besten durch den electrischen Strom, gröfsere Mengen durch Platten von reinem (in Säuren ohne Rückstand löslichem) Zink, welche man senkrecht in eine tiefe, die erwärmte Lösung des Salzes enthaltende Lösung stellt. Nach einigen Stunden wird der gebildete, von den Zinkplatten sich leicht ablösende Metallschwamm etwas gewaschen, geprefst, in einem eisernen Tiegel unter fortwährendem Ueberleiten von Leuchtgas geschmolzen und in Wasser oder in Barren gegossen. Das Eisen wird durch das schmelzende Thallium nicht im Mindesten angegriffen. —

Thallium.

Thallium. R. Böttger (1) empfiehlt, den Flugstaub mit Wasser in der Siedehitze zu erschöpfen und aus dem erkalteten Auszug das Thallium mittelst dicker Stangen von Zink wiederholt auszufällen. Der Staub von Pyriten aus Theux liefere so $^1/_2$ bis $^3/_4$ pC. seines Gewichts an Thallium. Weniger vortheilhaft ist es, den heifsen wässerigen Auszug des Staubs mit einem Ueberschufs von kohlens. und unterschwefligs. Natron zu kochen und aus dem Filtrat das Thallium mittelst Schwefelwasserstoff zu fällen. Am zweckmäfsigsten versetzt man, nach Böttger (2), den heifsen wässerigen Auszug des Flugstaubs in der Siedehitze mit unterschwefligs. Natron bis zur Bildung eines mennigrothen, aus Schwefelthallium, Schwefelarsen und Schwefel bestehenden Niederschlags, behandelt dann letzteren nach dem Auswaschen mit einer heifsen Lösung von Aetznatron oder Cyankalium und löst das zurückbleibende Schwefelthallium in salpetersäurehaltiger Schwefelsäure. — Auch kann das Thallium aus dem wässerigen, heifs mit schwefliger Säure behandelten Auszug des Flugstaubs durch Jodkalium gefällt und das ausgewaschene, in verdünnter Natronlauge vertheilte Jodthallium durch Schwefelwasserstoff in Schwefelthallium verwandelt werden.

Das Thallium zieht sich nach Crookes (3) beim Abkühlen stark zusammen und der Ueberzug, mit dem es in der Wärme sich bedeckt, läfst sich durch Wasser augenblicklich entfernen, so dafs die Oberfläche wieder glänzend wird. Das in einer Atmosphäre von Leuchtgas geschmolzene Metall läfst sich kaum vom Quecksilber unterschei-

(1) Jahresber. des Frankf. physik. Vereins, 1861-62, 66; Ann. Ch. Pharm. CXXVI, 266; J. pr. Chem. XC, 30; Chem. Centr. 1863, 409; Dingl. pol. J. CLXVIII, 444; J. pharm. [3] XLV, 216. — (2) Beglückwünschungsschrift des Frankf. physik. Vereins zur Feier des 100jährigen Bestehens der Senkenberg'schen Stiftung, 1863, 4; Ann. Ch. Pharm. CXXVIII, 248; J. pr. Chem. XC, 151; Rép. chim. appliquée V, 485. — (3) In der S. 246 angef. Abhandl.

den. Das spec. Gew. ist 11,9. Es ist hämmerbar, aber nicht sehr ductil, läſst sich durch Ziehen nur schwierig in Draht verwandeln, aber in der Kälte schweiſsen, und ist so weich, daſs es mit Leichtigkeit durch Blei geritzt wird. Auf Papier erzeugt es einen dunkelen Strich mit gelbem Reflex, der in kurzer Zeit verschwindet, durch ein lösliches Schwefelmetall aber wieder hervortritt. In seinem diamagnetischen Verhalten steht es dem Wismuth nahe. Es schmilzt bei 288°, destillirt in der Rothglühhitze und bildet nur wenig über den Schmelzpunkt erhitzt an der Luft braune Dämpfe. Crookes ist der Ansicht, daſs bei niedrigerem Preise das Thallium in der Feuerwerkerei (besonders zu Schiffsignalen) Anwendung finden werde, sofern das grüne Licht, welches es erzeugt, auſserordentlich intensiv und monochromatisch ist. Ein prachtvolles Grünfeuer erzeugt eine Mischung von 8 Th. chlors. Thallium, 2 Th. Calomel und 1 Th. Harz. Thallium.

L. de la Rive (1) bestimmte das spec. Gew. des Thalliums durch Wägen in Steinöl = 11,853 (gegen Wasser von 11° als Einheit) für geschmolzenes und = 11,808 für zu Draht gezogenes Metall. Das electrische Leitungsvermögen fand Er, das des Silbers (bei 0°) = 100 und das des Quecksilbers = 1,63 gesetzt, im Mittel Seiner Versuche für das Thallium bei 12° = 8,64 und diesen Werth für eine um t° höhere Temperatur um t . 0,0038 desselben abnehmend. In naher Uebereinstimmung mit diesem Resultat steht das von Matthiessen und Vogt (2) gefundene, nach deren Bestimmungen die Leitfähigkeit λ des Thalliums für die Temperatur t° ist : $\lambda = 9,163 - 0,036894\,t + 0,00008104\,t^2$.

(1) Compt. rend. LVI, 588; Instit. 1863, 98; N. Arch. ph. nat. XVII, 67; Bull. soc. chim. VI, 270; Ann. Ch. Pharm. CXXVIII, 128; Phil. Mag. [4] XXVI, 236; J. pr. Chem. XCI, 369; Chem. Centr. 1864, 404. — (2) Pogg. Ann. CXVIII, 431; Phil. Mag. [4] XXVI, 542; im Ausz. Ann. Ch. Pharm. CXXVIII, 128; Bull. soc. chim. VI, 270; Lond. R. Soc. Proc. XII, 472.

Thallium.

Das Thallium wird, nach Böttger (1), von allen Flüssigkeiten, unter welchen man es aufbewahrt, angegriffen, indem sich etwas Metall löst. Unter Steinöl oder Benzol überzieht es sich mit einer dunkelfarbigen Hülle, unter Chloroform bildet sich, indem das Metall anläuft, ein graugelber Niederschlag; absoluter Alkohol und Holzgeist nehmen sogleich Thallium auf; ebenso Essigäther, der dabei wasserhell bleibt, während die Oberfläche des Metalls krystallinisches Gefüge annimmt; in Berührung mit wasserfreiem Aether bildet sich sogleich ein gelbgraues krystallinisches Pulver. Während Böttger das Thallium neben die Alkalimetalle stellt, hebt O. L. Erdmann (2) hervor, daſs bei aller Uebereinstimmung des Oxyds mit den Alkalien das kohlens. Salz doch darin eine Ausnahme zeige, daſs es nicht alkalisch reagire. Schreibt man mit einem Stück Thallium auf Curcumapapier, so bräunen sich die nach einiger Zeit mit Wasser befeuchteten Züge, verschwinden aber wieder in dem Maſse, als das Thalliumoxyd Kohlensäure anzieht. In Berührung mit Schwefelwasserstoff treten die Schriftzüge mit dunkelbrauner Farbe auf, um an feuchter Luft durch Bildung des schwefels. Salzes nochmals zu verschwinden. (Vgl. S. 254.)

Thalliumverbindungen.

Das reine Thalliumsesquichlorid scheidet sich nach W. Crookes und A. H. Church (3) beim Erkalten einer Auflösung des Chlorürs in Salpetersalzsäure in orangegelben, dem Jodblei ähnlichen Blättchen aus, die durch Umkrystallisiren aus heiſsem, mit Königswasser schwach angesäuertem Wasser rein erhalten werden. In trockenem Ammoniakgas verliert das Salz seinen Glanz, wird dunkeler und entwickelt dann bei stärkerem Erhitzen unter Schmelzung Salmiakdämpfe. Zuletzt bleibt, entsprechend der Gleichung: $3\,Tl_2Cl_3 + 4\,NH_3 = 6\,TlCl + 3\,NH_4Cl + N$, Thal-

(1) In der S. 185 angef. Abhandl. — (2) J. pr. Chem. LXXXIX, 381; Chem. Centr. 1864, 403. — (3) Chem. News VIII, 1; Chem. Centr. 1864, 411.

liumchlorür als dem Hornsilber ähnliche Masse, welche beim jedesmaligen Schmelzen gelb, beim Erkalten wieder weiſs wird. — Aus einer concentrirten wässerigen Lösung von Thalliumoxyd, die in der Siedehitze mit Benzamid gesättigt wird, krystallisirt zuerst der Ueberschuſs des letzteren, während aus der Mutterlauge auf Zusatz von viel absolutem Alkohol ein krystallinisches, aus feinen Nadeln bestehendes Pulver gefällt wird, von welchem Crookes und Church vermuthen, es sei *Thalliumbenzamid*, $C_{14}H_5O_2$, Tl, H, N. Es löst sich kaum in Alkohol, aber mit alkalischer Reaction in Wasser und zerfällt mit Salzsäure in Chlorthallium und Benzamid. Thalliumverbindungen.

Das durch Fällung von Thalliumchlorid mit Ammoniak entstehende Thalliumhyperoxyd, TlO_3, löst sich nach E. Willm (1) beim Kochen mit Salmiak unter Ammoniakentwickelung und unter Bildung von Doppelsalzen, die durch Krystallisation nicht von constanter Zusammensetzung erhalten werden können. Ammoniak erzeugt in der kalten concentrirten Lösung der zuerst anschieſsenden Krystalle einen weiſsen schweren, in der Siedehitze zersetzbaren Niederschlag, der nach der Behandlung mit concentrirtem Ammoniak und mit Alkohol der Formel NHTlCl, $2NH_4Cl$ entspricht. An feuchter Luft zersetzt sich diese Verbindung unter Abscheidung von schwarzem Thalliumoxyd, beim Erhitzen in einem zugeschmolzenen Rohr in Ammoniak, Ammoniaksalz und Thalliumchlorid (wahrscheinlich Tl_2Cl_3). Die Lösung in Salzsäure liefert cubische oder octaëdrische, der Formel $TlCl_3$, $3NH_4Cl$ entsprechende Krystalle. Eine Lösung von Thalliumsesquichlorid wird bei Gegenwart von Salmiak durch Ammoniak nicht gefällt.

Bei der electrolytischen Zersetzung von neutralem oder ammoniakalischem schwefels. Thallium bildet sich, nach

(1) Bull. soc. chim. V, 354; Zeitschr. Chem. Pharm. 1863, 751; Chem. Centr. 1864, 410.

Thalliumverbindungen. Crookes (1), an dem Platinblech des positiven Pols braunes pulveriges Thalliumhyperoxyd, TlO_3, welches sich wieder löst, wenn die Flüssigkeit mehr und mehr sauer wird. Auch Böttger (2) hat die Bildung dieses braunen Oxyds auf electrolytischem Wege beobachtet. — Die von Lamy (3) schon bezweifelte Thalliumsäure existirt auch nach Crookes' neueren Versuchen nicht.

Die Auflösung von metallischem Thallium in überschüssiger starker Salpetersäure enthält nach Crookes (4) neben *salpeters. Thalliumoxyd* stets eine kleine Menge eines Salzes des schwarzen Oxyds, TlO_3, welches durch einige Tropfen Ammoniak als Hydrat gefällt wird. Das salpeters. Thalliumoxyd schmilzt bei etwa 205° unter Ausscheidung des vorhandenen schwarzen Oxyds und die Lösung liefert dann das reine, durch Ammoniak nicht fällbare Salz. *Chlors. Thalliumoxyd* ist schwerlöslich, krystallisirbar in langen wasserfreien Nadeln und wird durch Auflösen des Metalls in Chlorsäure oder durch Vermischen gesättigter Lösungen von chlors. Kali und salpeters. Thallium erhalten. Erhitzt man die Auflösung des chlors. Thalliums, so wird die Flüssigkeit unter Entwickelung von Sauerstoffsäuren des Chlors gelb und aus dem syrupartigen Rückstand schiefsen farblose glänzende Krystalle von wasserhaltigem *überchlors. Thalliumoxyd* an. Durch Wasser oder Alkohol werden dieselben sogleich unter Ausscheidung von Trioxyd entsprechend der Gleichung : $TlO, ClO_7 + 3HO = TlO_3, HO + ClO_5 + 2HO$ zersetzt. Im Filtrat finden sich nur Spuren von Thallium. Auch an feuchter Luft werden die Krystalle des überchlors. Salzes sogleich schwarz und riechen dann nach Chlor. — Bezüglich des *phosphors. Thalliums*, welches Lamy als löslich, Crookes als flockigen Niederschlag

(1) Chem. News VII, 290. — (2) In der S. 245 (unter 2) angef. Abhandl. — (3) Jahresber. f. 1862, 183. — (4) Chem. News VIII, 195.

Thalliumverbindungen.

beschreibt (1), giebt Letzterer (2) weiter an, dafs in einer mit überschüssiger Phosphorsäure und dann mit Ammoniak versetzten heifsen Lösung von salpeters. Thallium ein krystallinischer Niederschlag entstehe, der weder Wasser noch Ammoniak enthalte und wahrscheinlich der Formel 3 TlO, PO_5 entspreche, sofern sich beim Kochen mit salpeters. Silber ohne Aenderung der neutralen Reaction gelbes phosphors. Silber bilde. Von diesem phosphors. Thallium lösen 100 Th. Wasser 0,67 Th. bei 100° und 0,49 Th. bei 15°. Es ist leicht löslich in Salpetersäure und verwandelt sich beim Schmelzen in ein braunes Liquidum, das beim Erkalten orangegelb, zuletzt wieder weifs wird und krystallinisch erstarrt. *Kohlens. Thalliumoxyd* bildet sich nach Crookes (3) in dünnen Nadeln an der Oberfläche des Metalls, wenn dieses befeuchtet der Luft ausgesetzt wird. In gröfseren Mengen kann es erhalten werden, indem man das durch Eingiefsen des geschmolzenen Metalls in kaltes Wasser erhaltene gekörnte Thallium befeuchtet in eine warme Atmosphäre bringt und nach einigen Stunden mit siedendem Wasser auslaugt; durch Wiederholung dieser Behandlung läfst sich im Laufe einiger Tage die ganze Menge des Metalls in Oxyd verwandeln, das hierauf entweder durch Einleiten von Kohlensäure in die Lösung, oder durch Erhitzen derselben mit überschüssigem kohlens. Ammoniak, in kohlens. Salz überzuführen ist. Letzteres krystallisirt beim Erkalten in gelblich gefärbten Nadeln, die durch wiederholtes Umkrystallisiren vollkommen farblos erhalten werden. Crookes' Angaben bezüglich der Zusammensetzung und des Verhaltens dieses Salzes stimmen mit denen Lamy's (4) überein; doch zersetzt es sich nach Ihm schon bei schwacher Glühhitze unter Entwickelung von Gasblasen und weifsen Dämpfen theilweise (der Gewichts-

(1) Vgl. Jahresber. f. 1862, 186. — (2) Chem. News VIII, 219. — (3) Chem. News VIII, 231. — (4) Jahresber. f. 1862, 186.

Thalliumverbindungen. verlust betrug bei 5 Minuten langem Glühen 8,5 pC.). Das geschmolzene Salz hat eine dunkelgraue Farbe. — 100 Th. Waser lösen bei 15°,5 4,2 Th., bei 100° 27,21 Th., die Lösung hat einen schwach ätzenden und metallischen Geschmack und zeigt alkalische Reaction, welche nach Crookes auch beim Uebersättigen mit Kohlensäure nicht völlig aufgehoben wird. — Crookes (1) bestätigt Lamy's Angaben (2) in Bezug auf Zusammensetzung und Eigenschaften des *schwefels. Thalliumoxyds;* Er hält dasselbe wegen seiner Beständigkeit in hoher Temperatur (bei 8stündigem lebhaftem Rothglühen verlor eine Probe nichts an Gewicht) für eine zur quantitativen Bestimmung geeignete Form. — Die Krystalle des schwefels. Thalliums sind nach V. v. Lang (3) mit denen des schwefels. Kali's isomorph. Sie gehören ebenfalls dem rhombischen System an und zeigen die Flächen $\infty \breve{P} \infty$. $\infty \breve{P} 2$. ∞P . $\infty \bar{P} \infty$. P . $\breve{P} \infty$, prismatisch in der Richtung der Hauptaxe ausgebildet und mit stark vorwaltenden Flächen $\infty \breve{P} \infty$. — Bei Gegenwart von schwefels. Ammoniak schiefst das Salz nach Crookes (4) in langen gestreiften, denen des Schwefelcyankaliums ähnlichen Krystallen an. — Chromsäure bildet nach Crookes (5) mindestens 3 Verbindungen mit Thalliumoxyd. *Neutrales chroms. Salz,* TlO, CrO_3, entsteht bei der Digestion des zweifach-sauren Salzes mit Ammoniak und ist ein blafsgelber Niederschlag. *Zweifach-chroms. Salz* wird aus den löslichen Thalliumoxydsalzen durch zweifach-chroms. Kali als orangegelber Niederschlag gefällt, bei der Digestion mit verdünnter Salpeter- oder Schwefelsäure geht es in hellrothes *dreifach-chroms. Salz,* TlO, $3 CrO_3$, über. Einfach- und zweifach-saures Salz werden beim Kochen mit mäfsig starker Sal-

(1) Chem. News VIII, 243. — (2) Jahresber. f. 1862, 186. — (3) Phil. Mag. [4] XXV, 248; Ann. Ch. Pharm. CXXVIII, 76; Pogg. Ann. CXVIII, 630; Bull. soc. chim. V, 453; Chem. Centr. 1864, 144. — (4) Chem. News VIII, 243. — (5) Chem. News VIII, 255.

petersäure gelöst, wonach die Lösung beim Erkalten zinnoberrothe Krystalle, wahrscheinlich ebenfalls von dreifach-saurem Salz, absetzt. Alle drei Salze sind schwerlöslich; 100 Th. Wasser lösen bei 15°,5 0,0354 Th., bei 100° 0,2279 Th. des dreifach-sauren Salzes. Durch concentrirte Salzsäure werden sie unter Entwickelung von Chlor und Bildung von Chromsesquichlorid und löslichem Thalliumperchlorid zersetzt; bei der Behandlung mit Salzsäure und Alkohol wird ihr ganzer Thalliumgehalt als unlösliches Chlorür abgeschieden. — *Essigs. Thalliumoxyd*, TlO, $C_4H_3O_3$, wird nach Crookes (1) durch Lösen des kohlens. Salzes in schwach überschüssiger concentrirter Essigsäure, Verdampfen und Erhitzen bis zum Schmelzen, Lösen des Rückstandes und Verdampfen in seidigen weißen Nadeln erhalten. Das Salz fängt erst bei 171° an sich zu zersetzen, löst sich leicht in Wasser und Alkohol und ist nur in einer feuchten Atmosphäre zerfließlich (2). Die Lösung desselben wird durch Schwefelwasserstoff sogleich vollständig gefällt. Thalliumverbindungen.

Nach von Lamy (3) an Thieren angestellten Versuchen ist das Thallium ein energisches Gift. Es bewirkt heftige Schmerzen in den Eingeweiden, Zittern, mehr oder weniger vollständige Lähmung der unteren Glieder und dann den Tod. Ein junger Hund unterlag bei einer Gabe von 0,1 Grm. schwefels. Salz nach 40 Stunden; an 5 Grm. starben 2 Hühner, 6 Enten und 3 Hunde. Paulet (4) hält das Thallium für giftiger als das Blei. 1 Grm. kohlens. Thallium tödtete ein Kaninchen nach wenigen Stunden, bei geringerer Gabe erst nach einigen Tagen unter Lähmung der Respirations- und Bewegungsorgane. Auch beim Wirkung des Thalliums.

(1) Chem. News VIII, 279. Bezüglich der obigen Thalliumsalze auch Chem. Centr. 1864, 405; Zeitschr. anal. Chem. II, 201. — (2) Vgl. Jahresber. f. 1862, 189. — (3) Compt. rend. LVII, 442; Instit. 1863, 265; J. pharm. [3] XLIV, 285; Chem. Centr. 1864, 287; J. pr. Chem. XCI, 366. — (4) Compt. rend. LVII, 494; Instit. 1863, 290; Chem. Centr. 1864, 287.

Einreiben auf die Haut und besonders bei subcutaner Injection wirkt es tödtlich. — L. Grandeau (1) fand, dafs eine Gabe von 1 Grm. schwefels. Thallium für einen Hund nach 5 Tagen unter allen Symptomen einer Bleivergiftung tödtlich war, während bei einem anderen Hunde 1,5 Grm. Bleizucker nur Erbrechen veranlafsten. Crookes (2) betrachtet die giftige Wirkung des Thalliums als zweifelhaft, sofern Er sowohl beim Einathmen der Dämpfe, wie beim Verschlucken von ein bis zwei Grm. Thalliumsalz keine besondere Wirkung an sich beobachtet habe. Das schwefels. Salz färbt, ähnlich den Quecksilbersalzen, Nägel und Haare; die Epidermis wird davon gelb und hornartig.

Eisen. Verbindungen desselben.

F. Malaguti (3) hat Seine Beobachtungen über Bildung und Eigenschaften des magnetischen Eisenoxyds (4) ausführlicher dargelegt und zugleich Bestimmungen der Dichte und der Wärmecapacität dieses Oxydes mitgetheilt, welche Lallemand ausgeführt hat und die Er als beweisend dafür betrachtet, dafs dasselbe eine eigenthümliche, von der des nicht magnetischen Oxydes verschiedene und von einem etwaigen spurweisen, durch Reagentien nicht mehr nachweisbaren Gehalt an Eisenoxydul ganz unabhängige moleculare Structur besitzt. Lallemand fand die Dichte des nicht magnetischen, bei 300° getrockneten Oxydes = 4,784 bei 15°, die des magnetischen (durch Fällen von schwefels. Eisenoxydul mittelst Ammoniak und Aussetzen an die Luft erhaltenen, dann gleichfalls bei 300° getrockneten) = 4,686 bei 15°, zuweilen noch geringer. Bis zum lebhaften Rothglühen erhitzt (wobei der Magnetismus verschwindet) nehmen beide Oxyde die Dichte von 5,144 an (5). Das magnetische Oxyd ist fast eben so wirksam wie Oxyduloxyd und hat eine hellziegelrothe Farbe;

(1) Instit. 1863, 333. — (2) In der S. 246 (unter 4) angef. Abhandl. — (3) Ann. ch. phys. LXIX, 214. — (4) Jahresber. f. 1862, 191. — (5) Vgl. Jahresber. f. 1847-48, 443.

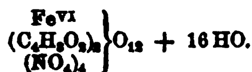
das nicht magnetische ist dunkeler, dem amorphen Phosphor ähnlich. Die Wärmecapacität ergab sich für das nicht magnetische Oxyd = 0,1863; für das magnetische = 0,1794, wenn beide bei 300° getrocknet waren; nach lebhaftem Glühen zeigten beide Oxyde dieselbe Capacität 0,1730 bis 0,1734 (1). Eisenverbindungen.

L. C. Levoir (2) theilt eine weitere Anzahl (3) von Thatsachen mit, zur Begründung der Ansicht, daſs das Eisenoxyd im Entstehungszustand das Vermögen besitze, Alkalien aus ihren Verbindungen abzuscheiden.

A. Scheurer-Kestner (4) hat, im Anschluſs an die früheren Mittheilungen (5), eine weitere Anzahl von neuen Eisensalzen beschrieben, aus deren Existenz Er ebenfalls auf die [noch keineswegs damit erwiesene sechsatomige Natur (6)] des Eisens schlieſst. (In den nachstehenden Formeln ist Fe = 28 beibehalten.) *Dichlortetraessigs. Eisenoxyd*, $Fe_4(C_4H_3O_3)_4Cl_2O_8 + 6\,HO$, erhält man in gelblich-rothen Prismen durch Behandlung von Eisenoxydhydrat mit Salzsäure und Essigsäure oder durch Oxydation einer Lösung von Eisenchlorür in concentrirter Essigsäure mittelst Salpetersäure. Es löst sich leicht in Wasser und in Alkohol und entwickelt beim Kochen Essigsäure, indem dichlortriessigs. Salz in Lösung bleibt. Aus einer mit

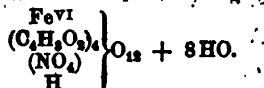
(1) Der von Regnault für Colcothar gefundene Werth ist = 0,1736. — (2) J. pr. Chem. LXXXIX, 145. — (3) Vgl. Jahresber. f. 1861, 165. (4) Ann. ch. phys. [3] LXVIII, 472; Bull. soc. chim. V, 342; Compt. rend. LVI, 1092; Zeitschr. Chem. Pharm. 1863, 539; J. pr. Chem. XCI, 374; Chem. Centr. 1863, 1077; 1864, 381. — (5) Jahresber. f. 1861, 307; f. 1862, 198. — Die im Jahresber. f. 1861, 307 gegebenen Formeln der Salze II und III sind in nachstehender Weise zu berichtigen:

II Diacetotetrasalpeters. Eisenoxyd



$$\left.\begin{matrix} Fe^{VI} \\ (C_4H_3O_2)_2 \\ (NO_4)_4 \end{matrix}\right\} O_{12} + 16\,HO.$$

III Tetracetomonosalpeters. Eisenoxyd



$$\left.\begin{matrix} Fe^{VI} \\ (C_4H_3O_2)_4 \\ (NO_4) \\ H \end{matrix}\right\} O_{12} + 8\,HO.$$

— (6) Vgl. H. Schiff, in der im Jahresber. f. 1862, 151 angef. Abhandl. und E. Erlenmeyer, Zeitschr. Chem. Pharm. 1863, 543.

Eisenverbindungen.

Salpetersäure oxydirten Mischung von Eisenchlorür und essigs. Eisenchlorür krystallisirt zuerst tetracetdisalpeters., dann salpeters. Eisenoxyd und zuletzt Eisenchlorid. Durch salpeters. Silber wird das dichlortetraessigs. Salz langsam zersetzt in Chlorsilber und in krystallisirbares *tetracetodisalpeters. Eisenoxyd*, $Fe_4(C_4H_3O_2)_4(NO_4)_2O_{12} + 12\,HO$. — *Triacetodisalpeters. Eisenoxyd*, $Fe_4(C_4H_3O_2)_3(NO_4)_2HO_{12} + 16\,HO$, wird durch Zersetzung von 1 Mol. dichlortriessigs. Salz mit 2 Mol. salpeters. Silber in schönen rothen Krystallen erhalten. *Basisch-essigs. Eisenoxyd*, $Fe_{12}(C_4H_3O_2)_2H_4O_{24}$, entsteht als ocherartiger Niederschlag beim Stehen einer Lösung von essigs. Eisenoxydul an der Luft. *Ameisens. Eisenoxydul*, $Fe_2(C_2HO_2)_2O_4$, $4\,HO$, bildet grüne, nur wenig in kaltem Wasser, leichter in Ameisensäure und nicht in Alkohol lösliche Krystalle. *Ameisens. Eisenoxyd*, $Fe_4(C_2HO_2)_6O_{12} + 2\,HO$, setzt sich aus der Lösung von frisch gefälltem Eisenoxydhydrat in Ameisensäure in gelben, glänzenden Krystallen ab, welche sich leicht in heißem Wasser lösen. Das beim Glühen bleibende Oxyd hat noch die Form der Krystalle. Das neutrale Oxydulsalz setzt an der Luft Eisenoxydhydrat ab, während ein mehr oder weniger basisches Oxydsalz in Lösung bleibt. Beim Kochen des ersteren an der Luft fällt ein basisches Salz von der Formel $Fe_4(C_2HO_2)H_8O_{12}$ nieder. *Triformiosalpeters. Eisenoxyd*, $Fe_4(C_2HO_2)_3(NO_4)H_2O_{12} + 6\,HO$, setzt sich im leeren Raum aus einer mit Salpetersäure oxydirten Lösung von ameisens. Eisenoxydul in rothen, goldgelb schillernden, sehr leicht zersetzbaren Krystallen ab, während die Mutterlauge neutrales ameisens. Eisenoxyd enthält. *Dichlortetraameisens. Eisenoxyd*, $Fe_4(C_2HO_2)_4Cl_2O_8 + 6\,HO$, erhält man beim Stehen einer mit Salpetersäure oxydirten Lösung von Eisenchlorür in Ameisensäure als rothgelbe, in Alkohol schwer lösliche Warzen. *Diformiodiacetosalpeters. Eisenoxyd*, $Fe_4(C_2HO_2)_2(C_4H_3O_2)_2(NO_4)HO_{12} + 10\,HO$, entsteht bei der Oxydation gleicher Aeq. von ameisens. und essigs. Eisenoxydul und bildet beim Stehen der leicht zer-

setzbaren Lösung über Schwefelsäure eine rothe krystallinische, sehr zerfliefsliche Masse, welche nach und nach 6 HO verliert. *Eisenfluorür*, $Fe_2Cl_2 + 16 HO$, setzt sich aus der Lösung von Eisen in wässeriger Flufssäure als hellgrüne, nur wenig in Wasser, aber leicht in der Säure lösliche Krystallmasse ab, welche bei Luftabschlufs erhitzt wasserfrei und weifs wird. *Eisenfluorid*, $Fe_4Fl_6 + 18 HO$, bildet sich bei der Behandlung einer sauren Lösung von Eisenfluorür mit Salpetersäure in farblosen, schwer löslichen Krystallen, die bei 100° nur $^1/_3$ des Wassers und in höherer Temperatur auch Säure verlieren. Das Eisenfluorid bildet mit Eisenoxyd keine lösliche basische Verbindung und auch keine mehrsäurigen Salze; seine Lösung wird durch Alkalien nur unvollkommen zersetzt; Ammoniak fällt ein gelbes basisches Salz. Eisenverbindungen.

Porczinsky (1) hat einige der von Roussin (2) als Doppel-Nitrosulfurete des Eisens bezeichnete Verbindungen dargestellt und andere Formeln dafür gefunden. Die beim tropfenweisen Zusatz eines Eisenoxydsalzes zu einer Mischung von Schwefelammonium und salpetrigs. Kali entstehende (nach Roussin der Formel $FeSNO_2 + Fe_2S_3NO_2 + HS$ entsprechende) Verbindung hat nach Porczinsky's Analyse die Formel $FeS, Fe_2S_3(NO_2)_2 + 2 HO$. Sie wird am leichtesten dargestellt durch Vermischen eines mit Stickoxyd gesättigten Eisenoxydulsalzes mit Schwefelwasserstoff-Schwefelnatrium bis zur neutralen Reaction, Erwärmen auf 100° und Verdampfen des Filtrats, wo sich büschelförmig gruppirte Nadeln absetzen, welche durch wiederholtes Umkrystallisiren aus absolutem Alkohol zu reinigen sind. Die schwarzen, lebhaft pechglänzenden, tafelförmigen Krystalle gehören dem monoklinometrischen System an und erscheinen als Combinationen des Prismas

(1) Ann. Ch. Pharm. CXXV, 302; im Ausz. Chem. Centr. 1863, 679; J. pr. Chem. LXXXIX, 123; Bull. soc. chim. V, 320. — (2) Jahresber. f. 1858, 198.

Eisenverbindungen. ∞P mit $0P$ einer Hemipyramide und einem Klinodoma. Im reinen Zustande zersetzt sich die Verbindung nur langsam an der Luft; sie verliert bei 115° nichts an Gewicht, verglimmt bei 160° unter Abgabe von Stickoxyd und Wasser und zersetzt sich mit Säuren unter Entwickelung von Schwefelwasserstoff. Salze schwerer Metalle erzeugen in der Lösung unter Freiwerden von Stickoxyd eine Fällung von Schwefelmetall, während ein Eisensalz in Lösung bleibt. Vermischt man die Lösung der Verbindung mit Aetzkali, so entwickelt sich erst bei stürmischem Kochen Ammoniak und aus dem verdampften Filtrat setzen sich beim Stehen über Schwefelsäure schwarze triklinometrische Krystalle (mit monoklinometrischem Habitus) der Kaliumverbindung $KS, Fe_2S_2(NO_2)_2$ (bei 100°) ab. Diese ist leicht in Wasser, schwer in Alkohol, nicht in Aether löslich, verliert bei 100° 16,5 pC. Wasser, verpufft bei stärkerem Erhitzen und wird nicht durch Alkalien, wohl aber durch Säuren zersetzt.

Nach P. Christofle und F. Beilstein (1) wird Phosphoreisen, obschon verdünnte Säuren nicht darauf einwirken, durch Wasserstoff im *status nascens* unter Entwickelung von Phosphorwasserstoff zerlegt.

Roheisen. Rammelsberg (2) hält die von Karsten in allgemeiner Weise gegebene Characteristik des grauen und weifsen Roheisens (wonach beide als Kohleneisen betrachtet werden, graues als solches mit einem kleineren nur theilweise gebundenen, weifses mit einem gröfseren und vollständig gebundenen Kohlenstoffgehalt) für eben so wenig mit den Thatsachen vereinbar, als die von Gurlt (wonach graues Roheisen der Formel Fe_8C, weifses der Formel Fe_4C entsprechend zusammengesetzt sein soll). Er zieht aus

(1) In der S. 111 citirten Mittheilung. — (2) Berl. Acad. Ber. 1863, 188; J. pr. Chem. LXXXIX, 393; Dingl. pol. J. CLXX, 193; Arch. Pharm. [2] CXVI, 201; Chem. Centr. 1863, 553; im Ausz. Instit. 1863, 352; Bull. soc. chim. VI, 67; Chem. News IX, 157.

Roheisen.

einer Reihe von Analysen den Schlufs, dafs der Kohlenstoffgehalt des Spiegeleisens keineswegs, wie Karsten annahm, immer 5 bis 6 pC. beträgt, sondern sich häufig nicht über 3,6 bis 3,9 pC. erhebt (im Spiegeleisen von Mägdesprung hatte Bromeis 3,8 pC. Kohlenstoff gefunden; Rammelsberg erhielt bei Anwendung verschiedener Methoden ebenfalls 3,8 bis 3,9 pC.), und dafs ein theilweiser, bis zur Herstellung jenes Verhältnisses gehender Ersatz des Kohlenstoffs durch Silicium nicht angenommen werden kann, weil gerade das an Kohlenstoff reichste Eisen auch den gröfsten, und das an Kohlenstoff ärmste den kleinsten Siliciumgehalt zeigt. — Er erinnert daran, dafs nach früheren Beobachtungen von Bromeis weifses Roheisen, insbesondere Spiegeleisen, nicht nothwendig durch die Abwesenheit von Graphit characterisirt ist, welche Thatsache Er für Spiegeleisen von der Lohhütte bei Müsen (Siegen) bestätigt fand. Der Graphit ist darin stellenweise zwischen den Blättern des Metalls mit der Loupe zu erkennen; die Zersetzung gröfserer Mengen ergab 1,61 pC. freien Kohlenstoff, wonach der gebundene nur 4,2 pC. beträgt, wenn der Gesammtgehalt nach Karsten zu 5,8 pC. angenommen wird. Gleichwohl mufs Spiegeleisen als eine homogene und physikalisch wohl characterisirte Verbindung betrachtet werden, deren Krystallform, wie Rammelsberg vermuthet, dem rhombischen System angehört (einmal ist es Ihm gelungen, in Höhlungen des blätterigen Metalls kleine, unvollkommen ausgebildete, rechtwinkelig vierseitige Tafeln aufzufinden, die an zwei gegenüberstehenden Seiten eine Zuschärfung von 112°24′ und den Winkel der Zuschärfungs- mit der Tafelfläche = 123°45′ zeigten). Er betrachtet die Fähigkeit des grauen und weifsen Roheisens, bei aller Schwankung in dem Verhältnifs ihrer Bestandtheile in bestimmter und constant verschiedener Form zu krystallisiren, als abhängig von dem Isomorphismus und Heteromorphismus dieser Bestandtheile selbst: Das octaëdrisch krystallisirende graue Roheisen ist demnach als

eine isomorphe Mischung von regulär krystallisirtem Eisen (die Structur des Stab- und des Meteoreisens berechtigen zu dieser Annahme), Mangan, Silicium, Phosphor und Kohlenstoff anzusehen; die Formverschiedenheit des weifsen Roheisens (wenn dasselbe wirklich im rhombischen System krystallisirt) läfst sich durch Heteromorphismus derselben Bestandtheile erklären, wofür mehrere bei Metalllegirungen und anderen Metallverbindungen beobachtete Fälle, welche Rammelsberg eingehender bespricht, Analogieen liefern. (Vgl. S. 2 ff.) Bezüglich abweichender Ansichten über die Natur des grauen und weifsen Roheisens ist der technische Theil dieses Berichtes nachzusehen.

Stahl. Caron (1) erhielt bei der Behandlung von Stahl mit verdünnten Säuren oder Brom und Jod niemals ein Eisencarburet von bestimmter Zusammensetzung, sondern ein nach der Natur des Stahls und nach Form und Gröfse der Stücke wechselndes Gemenge von Kohle und unangegriffenem Metall. Caron untersuchte Stahl wie er aus den Cämentirkästen kommt (A); solchen der gehämmert war (B); und denselben nach vorläufigem Härten (C). Gleiche Gewichtsmengen der drei Proben wurden mit derselben Menge concentrirter Salzsäure bis zur Sättigung derselben erhitzt, die Lösung nebst der suspendirten lockeren graphitähnlichen Substanz abgegossen und das rückständige Metall (das Caron als mit dem ursprünglichen identisch betrachtete) nach sorgfältigem Abwaschen und Trocknen im Wasserstoffstrom zurückgewogen. Die graphitähnliche Substanz wurde, nachdem sie getrocknet und ihr Gewicht bestimmt war, an der Luft geglüht und wieder gewogen, der Rückstand in einem Platinschiffchen im Wasserstoffstrom geglüht und nach abermaliger Gewichtsbestimmung in einem Strom von gasförmigem Chlor-

(1) Compt. rend. LVI, 43; Instit. 1863, 12; Bull. soc. chim. V, 122; Rép. chim. appliquée V, 64; Chem. Centr. 1863, 548; Dingl. pol. J. CLXVIII, 36.

wasserstoff und Luft erhitzt, wonach reine Kieselsäure zurückblieb. Es ergaben je 100 Grm. von Stahl.

	A.	B.	C.
Kohlenstoff	0,825	0,560	Spur
Eisen	0,557	0,445	Spur
Kieselsäure	0,242	0,238	0,240
Summe des ungel. Rückstands	1,624	1,243	0,240

Der gehärtete Stahl enthält demnach fast keinen freien Kohlenstoff mehr; der blofs gehämmerte steht bezüglich seines Gehaltes an diesem Elemente in der Mitte zwischen dem gehärteten und dem rohen. — Nach einer weiteren Angabe von Caron ersetzt das Walzen in seiner Wirkung das Hämmern nicht, insofern gewalzter Stahl mehr freien Kohlenstoff enthält; dem Härten und Hämmern entgegengesetzt wirkt Erhitzen, mit dessen Dauer und Intensität der freie Kohlenstoff wieder zunimmt; angelassener Stahl zeigt erst nach dem Hämmern und Härten das characteristische Verhalten gegen Säuren. Caron hat dieselbe Beobachtung mit weifsem Roheisen gemacht (ein Theil des Kohlenstoffs blieb jedoch auch nach 14tägigem Erhitzen noch gebunden); Er folgert, dafs die Verwandtschaft des Kohlenstoffs zum Eisen, da sie durch mäfsige, nicht bis zum Schmelzen des Eisens gesteigerte Wärme wieder aufgehoben wird, nur eine schwache ist; durch Intervention anderer Substanzen lasse sie sich jedoch erheblich steigern.

In einer zweiten Mittheilung legt Caron (1) Seine Ansicht über den Vorgang beim Härten des Stahls dar. Als eigentliche Ursache der mit dieser Operation verbundenen Aenderung im chemischen Verhalten betrachtet Caron die plötzliche, schlagähnlich wirkende Contraction des glühenden Metalls; Er sieht den Grund der vollständigeren Wirkung des Härtens gegenüber dem Hämmern darin, dafs bei jenem die Contraction in allen Richtungen

(1) Compt. rend. LVI, 211; Instit. 1863, 85; Rép. chim. appliquée V, 98, 130; Dingl. pol. J. CLXVIII, 39; Chem. Centr. 1863, 548.

Stahl. stattfindet und mit der Abkühlung sogleich ein stabiler Zustand eintritt, während beim Hämmern die Contraction nur in einer Richtung erfolgt und ein Theil ihrer Wirkung beim langsamen Erkalten wieder aufgehoben wird. Als Beweis dafür, dafs mechanische Stöfse die Verbindung des Kohlenstoffs mit Eisen einleiten oder erleichtern können, führt Caron Folgendes an. Wenn ein hellroth glühender Stab von Schmiedeeisen, in feines Kohlenpulver eingebettet, gehämmert wird bis er nur noch dunkelrothglühend ist, so zeigt er sich nach dem Eintauchen in kaltes Wasser oberflächlich theilweise in Stahl verwandelt und gehärtet; läfst man den Stab dagegen, ohne zu hämmern, sich in Kohlenpulver bis zu derselben Temperatur abkühlen, so ist er nach dem Eintauchen in kaltes Wasser unverändert. — Caron hat noch das spec. Gewicht und das Volum verschiedener Stahlsorten vor und nach dem Härten bestimmt und bestätigt, dafs gehärteter Stahl immer eine etwas geringere Dichte hat als ungehärteter (ein Stückchen von guten Stahl besafs z. B. vor dem Erhitzen ein Volum von 20 CC., rothglühend ein solches von 21,557 CC. und nach dem Härten nur noch von 20,351 CC.), und dafs die Ausdehnung vorwiegend in *einer* Richtung erfolgt, welche von der Art der mechanischen Bearbeitung (Hämmern oder Walzen) abhängig ist. — Bezüglich des Einflusses, welchen die Natur der zum Härten benutzten Flüssigkeit auf den Erfolg derselben hat, ergab sich Ihm, dafs im Allgemeinen die Intensität der Härtung dem Quadrate der Abkühlungszeit des Metalls umgekehrt proportional ist.

Ch. Sainte-Claire Deville (1) betrachtet die Veränderungen des Stahls beim Härten als auf einer Ueberschmelzung des Kohlenstoffs, d. h. auf der Eigen-

(1) Compt. rend. LVI, 325, Instit. 1863, 69; Dingl. pol. J. CLXVIII, 124; Chem. Centr. 1863, 551.

schaft desselben bei der plötzlichen Abkühlung nach dem Schmelzen den glasigen oder amorphen Zustand anzunehmen, beruhend. Wenn die Verbindung des Kohlenstoffs mit Eisen bei Schmelzhitze stattgefunden hat und die geschmolzene Masse sich langsam abkühlt, so krystallisiren Kohlenstoff und Eisen gesondert, es entsteht weiches Eisen und eine graphitähnliche Substanz, oder bei hohem Kohlenstoffgehalt graues Roheisen. Erfolgt die Abkühlung plötzlich, so bleibt der Kohlenstoff überschmolzen und theilt die von diesem Zustand abhängigen Eigenschaften auch der Verbindung mit : es entsteht spröder Stahl oder weifses Gufseisen. Eine Stütze für diese Ansicht sieht Deville in der Thatsache, dafs der langsam gekühlte Stahl dichter ist als der gehärtete und in dem letzteren demnach eine gewisse Menge latenter oder Constitutionswärme gebunden sein mufs. Deville vermuthet übrigens, dafs auch andere stahlbildende Agentien in derselben Weise wie Kohlenstoff das Eisen nach Umständen in Stahl oder weifses Roheisen verwandeln. Stahl.

Ueber die Permeabilität des Schmiedeeisens für Wasserstoff in hoher Temperatur vgl. S. 26.

Die Atomgewichte des Kobalts und Nickels sind von J. W. Russell nach einer einfachen Methode auf's Neue bestimmt worden. — Bezüglich des Kobalts (1) stützte Russell sich auf die von Ihm gemachte Beobachtung, dafs Kobaltoxyduloxyd bei heftigem Glühen in einer Atmosphäre von Kohlensäure in reines Oxydul übergeht, welches, bei Luftabschlufs erkaltet, eine ganz constante Zusammensetzung zeigt; es genügt demnach, den Metallgehalt des Oxyduls zu ermitteln, um daraus das Atomgewicht abzuleiten. — Zur Darstellung des erforderlichen Oxyduloxydes löste Russell das käufliche Oxyd in Salz- Kobalt.

(1) Chem. Soc. J. [2] I, 51; Chem. News VII, 43; Ann. Ch. Pharm. CXXVI, 322; Chem. Centr. 1863, 841; im Ausz. J. pr. Chem. XC, 206; Bull. soc. chim. V, 606; Zeitschr. anal. Chem. II, 470.

Kobalt. säure, verdampfte zur Trockne, erhitzte den Rückstand längere Zeit, löste wieder in salzsäurehaltigem Wasser und wiederholte diese Behandlung, um die Kieselsäure völlig abzuscheiden. Die Lösung wurde mit schwefliger Säure reducirt, gekocht, mit Schwefelwasserstoff gesättigt längere Zeit sich selbst überlassen, und aus dem Filtrate das Eisen (nach vorläufiger Oxydation) durch Ammoniak, die übrigen Metalle sodann durch Schwefelammonium gefällt. Aus dem Schwefelmetall wurde, nachdem der Mangangehalt desselben durch Digestion mit verdünnter Salzsäure beseitigt war, salzs. Roseokobalt dargestellt, dieses mehrere Tage mit concentrirter Salzsäure gekocht, aus salzs. Wasser umkrystallisirt, dann durch Erhitzen im Wasserstoffstrom reducirt, das so erhaltene Metall zuletzt in Salpetersäure gelöst, verdampft und der Rückstand durch Erhitzen in Oxyduloxyd verwandelt. Dieses Oxyduloxyd wurde nun im Platintiegel (unter Beachtung besonderer, in der Abhandlung beschriebener Cautelen zur Abhaltung der Luft) im Kohlensäurestrom wiederholt heftig geglüht, gewogen und im Wasserstoffstrom reducirt. Drei verschiedene Proben, sämmtlich (theilweise wiederholt) nach dem angegebenen Verfahren gereinigt, ergaben den Metallgehalt des Oxyduls im Mittel aller Versuche = 78,5926 pC. (Minimum 78,588; Maximum 78,597), woraus das Atomgewicht des Kobalts = 29,370 folgt (1).

Kobaltverbindungen. Das durch Fällung von salpeters. Kobalt mit kohlens. Natron, längeres Einleiten mit Chlor, Kochen mit Natronlauge und Auswaschen mit heifsem Wasser dargestellte, an der Luft getrocknete Kobaltoxydhydrat ist nach C. D. Braun (2) = Co_2O_3, 5HO; bei 100° verliert es 3 Aeq. Wasser und verwandelt sich in das von Hefs beschriebene Hydrat Co_2O_3, 2HO. Das 14 Tage über Schwefel-

(1) Vgl. Jahresber. f. 1857, 226; f. 1858, 202; f. 1859, 2. — (2) Ann. Ch. Pharm. CXXV, 197.

Kobaltverbindungen.

säure getrocknete Hydrat hat die von Winkelblech ermittelte Zusammensetzung Co_2O_3, 3 HO; bei einmonatlichem Stehen über Schwefelsäure entspricht der Wassergehalt der Formel 2 Co_2O_3, 5 HO.

A. Geuther (1) hat Mittheilung gemacht über das Verhalten des Kobaltoxydhydrates zu den neutralen schwefligs. Salzen der Alkalien. — Eine möglichst neutrale Lösung von schwefligs. Ammoniak löst frisch gefälltes Kobaltoxydhydrat in der Wärme leicht unter Entwickelung von Ammoniak zu einer dunkelgefärbten, stark alkalisch reagirenden Flüssigkeit auf. Wurde die Lösung stark gesättigt, so fällt aus derselben nach einiger Zeit ein röthlichgelbes Pulver nieder, das sich beim Waschen mit Wasser wieder auflöst; aus dieser Lösung scheiden sich dann allmälig gelbbraune Krystalle und später ein helles gelbes Pulver ab, welche durch Schlämmen von einander getrennt werden können. Beide sind in ihrem Verhalten nicht wesentlich verschieden und der Formel 2 Co_2O_3, 5 NH_3, 6 SO_2 + 9 HO entsprechend zusammengesetzt; Geuther hält sie für identisch mit dem von Künzel beschriebenen (2) schwefligs. Pentamindikobaltsesquioxyd. — Die Mutterlauge, aus welcher sich das röthlichgelbe Pulver abgeschieden hatte, lieferte bei längerem Stehen einmal dunkel olivenbraune blätterige Krystalle, welche sich bei dem Trocknen über Schwefelsäure zersetzten und dann bei der Behandlung mit Wasser unter Bildung einer braunen Lösung ein gelbes Salz zurückliefsen. Letzteres wurde durch Natronlauge erst in der Siedehitze in schwarzes Oxyd verwandelt und schien eine verschiedene Zusammensetzung zu haben, je nachdem es durch kaltes oder heifses Wasser abgeschieden war. Bei wiederholten Darstellungen gab

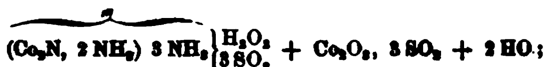
(1) Ann. Ch. Pharm. CXXVIII, 157; Götting. gelehrte Anzeigen 1863, 196; Arch. Pharm. [2] CXVI, 18; J. pr. Chem. XCII, 82; im Ausz. Chem. Centr. 1864, 255; Bull. soc. chim. VI, 350. — (2) Jahresber. f. 1857, 248.

Kobaltverbindungen.

die genannte Mutterlauge andere, dunklere Krystalle, die sich übrigens gleichfalls beim Trocknen über Schwefelsäure zersetzten und dann gegen Wasser ein ähnliches Verhalten zeigten wie die vorhergehenden; das hierbei als Zersetzungsproduct abgeschiedene hellgelbe krystallinische Pulver wird durch Natronlauge ebenfalls nur in der Siedehitze in Oxyd verwandelt und stimmt in Zusammensetzung und Eigenschaften mit Künzel's Triaminkobaltsesquioxyd überein. — Geuther hat diese Versuche, welche Birnbaum unter Seiner Leitung ausführte, in der Absicht unternommen, Seine Ansicht über die Constitution der von Künzel durch Einwirkung von schwefliger Säure und Ammoniak auf Purpureokobaltchlorid erhaltenen Salze einer experimentellen Prüfung zu unterwerfen. Er betrachtet die Kobaltaminsalze als Verbindungen dreisäuriger Wasserstoffbasen (1) und nimmt in den Roseo-, Purpureo- und Xanthokobaltsalzen eine und dieselbe Base $\overbrace{(Co_2N, NH_3)\,3NH_3}^{'''}$, in den Luteokobaltsalzen die um 1 Atom Ammoniak reichere $\overbrace{(Co_2N, 2NH_3)\,3NH_3}^{'''}$ an; die Purpureosalze sind hiernach zweisäurige Salze, die Roseosalze dreisäurige oder neutrale, die Xanthosalze gleichfalls dreisäurige, in welchen jedoch eine Basicität durch salpetrige Säure gesättigt ist. Die von Künzel beschriebenen Verbindungen lassen sich nur dann auf die genannten beiden Basen zurückführen, wenn man sie als schwefligs. (beziehungsweise unterschwefels. Doppelsalze von Roseo- oder Luteobasis mit Kobaltoxyd betrachtet. Die Formel für das schwefligs. Triaminkobaltsesquioxyd ist dann

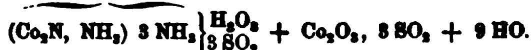
(1) Geuther stellt das Ammoniak und die basischen Kohlenwasserstoffe den wasserfreien basischen Oxyden in derselben Weise gegenüber, wie die Wasserstoffsäuren den wasserfreien Sauerstoffsäuren; die gegenseitigen Beziehungen dieser verschiedenen Gruppen drückt Er durch die allgemeine Regel aus: Basen und Säuren gleicher Art vereinigen sich direct zu Salzen; Basen und Säuren verschiedener Art dagegen nur unter Aufnahme oder unter Austritt von Wasser.

Kobaltverbindungen.



$$(Co_2N,\ 2\,NH_3)\ 3\,NH_3\Big\}{}^{H_2O_2}_{3\,SO_2} + Co_2O_3,\ 3\,SO_2 + 2\,HO;$$

jene für das schwefligs. Pentamindikobaltsesquioxyd



$$(Co_2N,\ NH_3)\ 3\,NH_3\Big\}{}^{H_2O_2}_{3\,SO_2} + Co_2O_3,\ 3\,SO_2 + 9\,HO.$$

Dafs diese Betrachtungsweise gerechtfertigt ist und dafs Kobaltoxyd in Doppelsalzen neben schwefliger Säure existiren kann, schliefst Geuther sowohl aus der directen Darstellbarkeit dieser Verbindungen, wie aus der von Ihm beobachteten Existenz von schwefligs. Kobaltoxyddoppelsalzen der fixen Alkalien. Wird Kobaltoxydhydrat in völlig neutrale Lösungen von schwefligs. Kali oder Natron eingetragen, so verwandelt es sich beim Erwärmen rasch in ein röthlichgelbes Pulver, indem die Flüssigkeit durch freies Alkali eine stark alkalische Reaction annimmt. Die Verwandtschaft des Kobaltoxyds ist demnach mächtig genug, um selbst Alkalien aus ihren Salzen theilweise abzuscheiden. Die neuen Verbindungen sind in Wasser unlöslich und werden gleichfalls nur in der Siedehitze durch Natronlauge zersetzt; Geuther wird später über dieselben berichten. — Derselbe führt noch an, dafs Kobaltoxydhydrat sich in einer neutralen Lösung von salpetrigs. Kali nicht verändert, auf Zusatz eines Tropfens einer Säure beginnt die Bildung des gelben Doppelsalzes sogleich.

Nickel.

Russell (1) hat auch das Atomgewicht des Nickels aus dem Metallgehalte des reinen Oxyduls bestimmt. — Oxals. Nickeloxydul, nach dem von Schneider (2) beschriebenen Verfahren gewonnen, liefs Er aus der ammoniakalischen Lösung durch Verdunsten derselben sich abscheiden, zersetzte es durch Erhitzen und führte den Rückstand durch Lösen in Salpetersäure, Eindampfen und

(1) Chem. Soc. J. [2] I, 58; Ann. Ch. Pharm. CXXVI, 331; Chem. Centr. 1863, 848; im Ausz. J. pr. Chem. XC, 207; Bull. soc. chim. V, 607; Zeitschr. anal. Chem. II, 472. — (2) Jahresber. f. 1857, 225.

anhaltendes heftiges Glühen über dem Gebläse in reines Nickeloxydul über. So dargestellt bildet dasselbe ein dichtes rein grünes Pulver, das weder bei gewöhnlicher Temperatur noch bei Glühhitze Sauerstoff aus der Luft aufnimmt und sich in Salzsäure ohne alle Chlorentwickelung löst. (War es nicht anhaltend einer sehr hohen Temperatur ausgesetzt, so bleibt es grau gefärbt und enthält kleine Mengen von Hyperoxyd.) — Bei der Reduction im Wasserstoffstrom gab dieses Nickeloxydul (Präparate von drei verschiedenen Darstellungen wurden angewandt) im Mittel aller Bestimmungen 78,592 pC. Metall (Minimum 78,584; Maximum 78,596), woraus das Atomgewicht des Nickels = 29,369 folgt (1).

Kupfer. A. Commaille (2) betrachtet das Kupfer, sofern Er dasselbe (wie vor Ihm schon verschiedene andere Chemiker) in der Asche der verschiedenartigsten Pflanzen nachwies, als einen integrirenden Bestandtheil des pflanzlichen Organismus.

E. Millon und Commaille (3) haben das Atomgewicht des Kupfers durch Reduction des Oxydes mittelst Wasserstoff bestimmt und im Mittel dreier Versuche, welche als Minimum 31,54, als Maximum 31,58 ergaben, Cu = 31,564 gefunden.

Feinzertheiltes metallisches Kupfer erhält Stolba (4), indem Er eine ammoniakalische Lösung von Kupferoxyd mit einer genügenden Menge von Traubenzucker, dann mit so viel Kalilauge versetzt, daſs eine starke bleibende Fällung erfolgt und die Mischung zum Sieden erhitzt, das 10 bis 15 Minuten unterhalten wird; das Metall scheidet sich als feines Pulver ab und ist mit heiſsem Wasser auszuwaschen. Es oxydirt sich nach vollständigem Trocknen

(1 Vgl. Jahresber. f. 1852, 298; f. 1856, 318; f. 1857, 225; f. 1859, 2, 212. — (2) J. pharm. [3] XLIII, 184. — (3) Compt. rend. LVII, 147; Zeitschr. anal. Chem. II, 475; J. pr. Chem. XCII, 60. — (4) J. pr. Chem. XC, 463; J. pharm. [3] XLV, 453.

nur unerheblich an der Luft, nimmt beim Reiben Kupferglanz an und wird durch kochende Salzsäure nicht angegriffen. — Wird dieses feinzertheilte Kupfer bei Gegenwart von Stangenschwefel mit verdünnter (etwa 28 pC. Hydrat enthaltender) Schwefelsäure gekocht, so überzieht sich der Schwefel mit einer fest anliegenden indigblauen Schicht von (Halb- oder Einfach-) Schwefelkupfer, dessen Bildung auch erfolgt, wenn statt der Schwefelsäure Wasser mit Salzlösungen, nicht aber, wenn statt des feinzertheilten Metalls dichtes Kupfer angewandt wird. Bezüglich weiterer hierauf bezüglicher Angaben verweisen wir auf die Notiz.

Eine neue Sauerstoffverbindung des Kupfers ist von H. Rose (1) beschrieben worden. Mischt man eine Lösung von schwefels. Kupferoxyd mit einer sehr verdünnten Lösung von Zinnoxydul in Kalilauge, so scheidet sich zuerst blaues Kupferoxydhydrat aus, das nach kurzer Zeit in gelbes Oxydulhydrat und später in eine olivengrüne Substanz übergeht, welche die neue Verbindung darstellt. Letztere wird bei Ueberschufs der alkalischen Zinnlösung schnell zu metallischem Kupfer reducirt; bei Luftzutritt oxydirt sie sich überaus leicht, sie ist deshalb nur schwierig rein zu erhalten. Rose fand folgendes Verfahren zweckmäfsig. Man bereitet eine Lösung, die in 1 Liter 50 Grm. Kalihydrat und so viel Zinnoxydul(-chlorür) enthält, dafs 30 Grm. Jod erforderlich sind, um dasselbe in Zinnoxyd zu verwandeln (die Auflösung des Zinnchlorürs in der kalischen Flüssigkeit ist unter sorgfältiger Abkühlung vorzunehmen), setzt zu je 1 Liter dieser Lösung 300 CC. einer Lösung von Kupfervitriol, welche in 100 CC. 3,33 Grm. metallisches Kupfer enthält und überläfst die Mischung in einer davon fast ganz erfüllten Flasche unter häufigem Umschütteln und in kaltes Wasser getaucht sich

Kupferverbindungen.

(1) In der S. 176 citirten Abhandl.; ferner Chem. News VIII, 254.

Kupferverbindungen.

selbst. Nach etwa 24 Stunden ist die Reduction beendigt. Der Niederschlag wird dann in der Flasche selbst, zuerst mit einer sehr verdünnten Kalilauge, bis das Waschwasser nur noch Spuren von Zinnoxyd enthält, dann mit reinem Wasser und zuletzt, wenn sich der Niederschlag nur schwierig absetzt, mit ammoniakhaltigem Wasser ausgewaschen (die bei dem Auswaschen zu beachtenden Cautelen sind in der Abhandlung ausführlich beschrieben; alle Flüssigkeiten müssen vollkommen luftfrei sein, die zu decantirenden Waschwasser werden durch reinen Wasserstoff aus der Flasche verdrängt). Durch das ammoniakhaltige Wasser, in welchem die neue Verbindung unlöslich ist, werden derselben kleine Mengen von Kupferoxyd und Kupferoxydul entzogen. Das so erhaltene Oxyd, dessen Darstellung übrigens bei aller Vorsicht nicht immer gelingt, bildet einen olivengrünen lockeren Niederschlag; längere Zeit bei vollkommenem Luftabschlufs unter Wasser aufbewahrt, wird es dichter und zur Oxydation weniger geneigt. Bei Luftzutritt färbt es sich oberflächlich sogleich gelb und geht allmälig in Kupferoxydhydrat über; im trockenen Zustand wurde es nicht erhalten. Verdünnte Säuren zersetzen es augenblicklich unter Abscheidung von Kupfer. Bei Anwendung von Schwefelsäure geht Oxydsalz in Lösung; Salzsäure bildet zuerst einen dunkel gefärbten Körper (vielleicht die entsprechende Chlorverbindung), beim Schütteln scheidet sich metallisches Kupfer ab und Kupferchlorür geht in Lösung. Schwefelwasserstoffwasser verwandelt das Oxyd in einen schwarzen Körper, der die correspondirende Schwefelverbindung zu sein scheint und bei längerem Contact mit der Flüssigkeit unter Wasserstoffentwickelung in eine höhere Schwefelungsstufe übergeht. Mit Blausäure übergossen bildet das Oxyd ein schwarzes Cyanür, das sich mit einer Lösung von salpeters. Silber zu Cyansilber, metallischem Kupfer und salpeters. Kupferoxyd umsetzt. Die Analyse der Verbindung (durch Zersetzen mit verdünnter Schwefelsäure und gesonderte

Bestimmung des ausgeschiedenen und des gelösten Kupfers) ergab neben einem unwesentlichen, in zwei Versuchen 3,4 und 5,0 pC. betragenden Gehalt an Zinnoxyd das Verhältnifs des in der Lösung als Oxyd enthaltenen zum abgeschiedenen Kupfer wie 1 : 3, welcher Zusammensetzung die Formel Cu_4O entspricht. Rose hat diesen Körper Kupferquadrantoxyd genannt (vgl. S. 177). Kupferverbindungen.

R. Böttger (1) empfiehlt zur Darstellung von schön rothem wasserfreiem Kupferoxydul 1 Th. Kupfervitriol, $1^1/_2$ Th. Seignettesalz, 2 Th. Rohrzucker und 12 Th. Wasser zu erhitzen und nach Zusatz von $1^1/_2$ Th. Aetznatron etwa eine Stunde lang im Sieden zu erhalten.

R. Wagner (2) empfiehlt eine Lösung von Kupferoxydul-Ammoniak (wie sie vortheilhaft durch Mischen gleicher Aeq. Kupfervitriol und unterschwefligs. Natron, Fällen mit Aetznatron und Lösen des ausgewaschenen Niederschlags in Ammoniak erhalten werde) als Reductionsmittel, z. B. zur Herstellung von Silberspiegeln, zur Fällung des Silbers überhaupt und zur Ueberführung des Nitrobenzols in Anilin (vgl. auch S. 283).

Für die gleichzeitige Bildung von Kupferoxyd und salpetriger Säure bei der Einwirkung von Sauerstoff auf mit concentrirtem Ammoniak befeuchtete Kupferdrehspähne geben Berthelot und L. Péan de Saint-Gilles (3) die Gleichungen $NH_3 + O_6 = NO_3 + 3HO$ und $Cu_{12} + O_{12} = 12CuO$, als dem Resultat Ihrer Versuche entsprechend. Das Kupfer nimmt demnach genau doppelt so viel Sauerstoff auf wie das Ammoniak (4).

(1) In der Beglückwünschungsschrift des Frankf. physik. Vereins zur Jubelfeier des 100jährigen Bestehens der Senkenberg'schen Stiftung, 1863, 9; J. pr. Chem. XC, 163; Dingl. pol. J. CLXXI, 78; Bull. soc. chim. VI, 188; J. pharm. [3] XLV, 184; Chem. News IX, 217. — (2) Chem. Centr. 1863, 289. — (3) Ann. ch. phys. [4] I, 381; Compt. rend. LVI, 1170; Instit. 1863, 204; Bull. soc. chim. V, 491; Ann. Ch. Pharm. CXXIX, 376; Zeitschr. Chem. Pharm. 1863, 544; Chem. Centr. 1863, 964. — (4) Vgl. auch Jahresber. f. 1856, 311.

Kupferverbindungen.

Nach E. C. Standford (1) wird ein zur organischen Analyse brauchbares Kupferoxyd am Besten durch Erhitzen äquivalenter Mengen von Kupfervitriol und krystallisirtem kohlens. Natron in einer Porcellanschale bis zur Trockne, Glühen der trockenen Mischung in einem Tiegel und sorgfältiges Auslaugen und Auswaschen des Glühproductes erhalten. — Zwölfstündiges Erhitzen von Kupferspähnen in der Muffel gab ein Oxyd, in welchem Standford noch 40 pC. metallisches Kupfer fand. Bezüglich zahlreicher anderer erfolgloser Versuche verweisen wir auf die citirte Mittheilung. — Erlenmeyer (2) hält die gebräuchliche Methode, Kupferhammerschlag oder Kupferspähne durch Salpetersäure zu oxydiren und zu glühen, für die zweckmäfsigere. Zur Beseitigung eines Chlorgehaltes leitet Derselbe über das in einer Röhre zum Glühen erhitzte Oxyd so lange einen Strom von feuchter Luft, bis keine sauren Dämpfe mehr entweichen und verdrängt schliefslich durch trockene Luft das in der Röhre enthaltene Gas. — C. Reischauer (3) hält die Anwendung von Kupferhammerschlag wegen dessen häufigen Kalkgehaltes für unzulässig; Er löst Kupferblech oder galvanisch niedergeschlagenes Kupfer in Salpetersäure, versetzt die eine Hälfte der Lösung mit Ammoniak bis zur Wiederlösung des Niederschlags, erhitzt nach Zusatz der anderen Hälfte zum Sieden und glüht das gefällte und gut ausgewaschene Oxyd.

Nach E. Millon und A. Commaille (4) verdanken gewisse Kupfersalze, welche im vollkommen reinen Zu-

(1) Chem. News VII, 81; Pharm. J. Trans. [2] IV, 390; Zeitschr. Chem. Pharm. 1863, 156; Zeitschr. anal. Chem. II, 197; Chem. Centr. 1863, 735. — (2) Zeitschr. Chem. Pharm. 1863, 157; Zeitschr. anal. Chem. II, 197. — (3) Vierteljahrsschr. pr. Pharm. XI, 38; Zeitschr. anal. Chem. II, 197. — (4) Compt. rend. LVI, 1249; J. pharm. [3] XLIV, 97; Bull. soc. chim. V, 490; Dingl. pol. J. CLXIX, 200; Chem. Centr. 1863, 990; J. pr. Chem. XCII, 60.

Kupferverbindungen.

stande blau sind, die grüne Färbung der Anwesenheit einer geringen Menge von Eisenoxyd. Auch Arsenik ist ein häufiger Begleiter des Kupfers. Um das letztere rein zu erhalten behandelt man es in der Siedehitze mit Schwefelsäure, die mit dem gleichen Vol. Wasser verdünnt ist, vermischt den Rückstand mit heifsem Wasser und verdampft die saure, von dem schwarzen, alles Arsen enthaltenden Pulver getrennte Lösung zur Trockne. Aus der etwas angesäuerten Lösung des umkrystallisirten Salzes fällt man nun das Kupfer unter Anwendung von Platinpolen durch den electrischen Strom in homogenen biegsamen Platten aus. Eisen und Zink bleiben in Lösung und das niedergeschlagene Kupfer ist völlig rein, wenn die überstehende Lösung stets einen grofsen Ueberschufs an Kupfersalz enthält. Bringt man die dünnen Platten des reinen Kupfers bei Luftabschlufs mit einer nicht zu concentrirten ammoniakalischen Lösung des Kupfersalzes in Berührung, so löst sich ersteres rasch zu einer klaren farblosen Flüssigkeit; ist aber nur eine Spur von Eisen vorhanden, so bildet sich gleichzeitig ein gelbes, an der Luft leicht veränderliches Pulver, welches hauptsächlich aus Kupferoxydul besteht, aber auch alles Eisen (und Zink) enthält. Es läfst sich auf diese Weise die geringste Spur von Eisen im Kupfer erkennen.

Ein Aeq. Kupferchlorür erfordert nach Cl. Winckler (1) genau 1 Aeq. unterschwefligs. Natron zur Lösung, und die neutrale gelbe Flüssigkeit eignet sich besonders zu den Reactionen des Kupferoxyduls. Sie verändert sich auch in der Siedehitze nicht, wird mit Ammoniak farblos und dann an der Luft blau; ätzende und kohlens. Alkalien fällen gelbes Kupferoxydulhydrat, Ferridcyankalium braunrothes Ferrocyankupfer, Jodkalium weifses Kupferjodür, zweifach-chroms. Kali grüngelbes chroms.

(1) J. pr. Chem. LXXXVIII, 428; Chem. Centr. 1863, 752.

Kupferverbindungen.

Kupferoxyd; die ungefärbte Mischung mit Gallustinctur trocknet auf Papier rothbraun ein. Aus Platinchlorid wird Platinchlorür, aus Goldchlorid Schwefelgold, aus salpeters. Silber zuerst Chlorsilber, dann Schwefelsilber, aus Quecksilberchlorid anfangs rothes dann schwarz werdendes Schwefelquecksilber gefällt. Durch Säuren wird die Lösung des Kupferchlorürs in unterschwefligs. Natron (vorausgesetzt dafs letzteres nicht im Ueberschufs vorhanden ist) in der Kälte nicht verändert; beim Erwärmen scheidet sich Kupfersulfür aus, nach der Gleichung : $Cu_2Cl + NaO, S_2O_2 + HO = Cu_2S + NaO, SO_3 + HCl$.

H. Peltzer (1) hat ein nach der Formel $Cu_2O, S_2O_2 + CuO, S_2O_2 + 2(NaO, S_2O_2) + 2 NH_3$ zusammengesetztes Doppelsalz der unterschwefligen Säure beschrieben. Es scheidet sich aus einer Lösung von Kupfervitriol und unterschwefligs. Natron in Ammoniak in dunkelblauen Nadeln oder Säulen oder beim Vermischen von 1 Vol. mit Ammoniak und 1 Vol. mit unterschwefligs. Natron übersättigter Kupfervitriollösung als violettes Pulver ab. Es zersetzt sich mit heifsem Wasser ohne sich zu lösen, wird von Ammoniak wie von unterschwefligs. Natron aufgenommen und giebt mit Kalilauge erhitzt eine Fällung von Kupferoxyd und Kupferoxydul. Essigsäure löst das Salz mit gelbgrüner, bald in Grün übergehender Farbe; Weingeist scheidet aus dieser Lösung zuerst ein weifses, dann ein kanariengelbes ziemlich beständiges Salz aus, welches kein Ammoniak enthält. Unterschwefligs. Natron erzeugt in der essigs. Lösung nach einiger Zeit einen schweren weifsen Niederschlag eines tetrathionsäurehaltigen Kupferoxydulsalzes; eine concentrirte Lösung von salpeters. Silber giebt zuerst eine bald wieder verschwindende graue Fällung, hierauf einen grünen, in Ammoniak mit blauer

(1) Ann. Ch. Pharm. CXXVI, 351; CXXVIII, 187; im Ausz. J. pr. Chem. XC, 126; Chem. Centr. 1864, 29; Bull. soc. chim. V, 608; J. pharm. [3] XLV, 101; Chem. News IX, 265.

Farbe löslichen, leicht unter Bildung von Schwefelsilber zersetzbaren Niederschlag, in welchem Kupferoxyd, Silber und unterschweflige Säure nachgewiesen wurden.

Kupferverbindungen.

Nach E. Millon und Commaille (1) kann schwefligs. Kupferoxyd durch Eintragen von Kupferoxydhydrat in mit schwefliger Säure gesättigten absoluten Alkohol als grüner, in Wasser unlöslicher und durch Waschen damit nicht zersetzbarer Niederschlag von der Formel $4 CuO, SO_2 + 7 HO$ erhalten werden. — Dieselben fanden in dem durch die Einwirkung von schwefliger Säure auf eine Lösung von essigs. Kupferoxyd in der Kälte entstehenden schwefligs. Kupferoxyduloxyd, für welches Péan de Saint Gilles (2) die Formel $CuO, SO_2 + Cu_2O, SO_2 + 5 HO$ aufgestellt hatte, den Gehalt an Kupferoxydul von 7,6 bis 19,7 pC. schwankend (die Formel verlangt 28,8 pC.), obschon der Gesammtgehalt an Kupfer mit dem berechneten übereinstimmte. — Das in der Siedehitze gefällte rothe körnig krystallinische Salz enthält nach Ihnen immer eine gewisse Menge (bis zu 6 pC.) schwefels. Kupferoxyd, das durch bloſses Waschen nicht entfernt werden kann. Millon und Commaille haben dieses Salz nach einem anderen (nicht beschriebenen) Verfahren rein dargestellt und dessen Formel $Cu_2O, SO_2 + CuO, SO_2 + 2 HO$ bestätigt.

Chroms. Baryt, BaO, CrO_3, verwandelt sich nach A. Viefhaus (3) durch dreitägige Digestion mit Kupfervitriol bei 30 bis 35° in (mit schwefels. Baryt gemengtes) chroms. Kupferoxyd von der Formel $3 CuO, CrO_3$, aus dessen Lösung in Ammoniak durch Neutralisiren mit Salpetersäure dasselbe Salz als brauner Niederschlag gefällt wird. Die bei der Behandlung des chroms. Baryts

(1) Compt. rend. LVII, 820; Bull. soc. chim. VI, 356; J. pharm. [3] XLV, 38; Chem. Centr. 1864, 181, auch 525; Chem. News IX, 49. — (2) Jahresber. f. 1853, 372. — (3) J. pr. Chem. LXXXVIII, 431; Chem. Centr. 1863, 784.

Kupferverbindungen. mit Kupfervitriol entstehende grünlichgelbe Lösung enthält (neben etwas Kupfervitriol) nicht krystallisirbares anderthalb-chroms. Kupferoxyd, 2 CuO, 3 CrO_3; sie giebt mit Ammoniak einen dunkelbraunrothen Niederschlag des Salzes 3 CuO, CrO_3.

Nach H. Peltzer (1) entsteht beim Eintröpfeln einer verdünnten ammoniakalischen Lösung von Kupfervitriol in eine concentrirte (unterschweflige Säure haltende) Lösung von Mehrfach-Schwefelammonium zuerst ein brauner, dann ein gelber, später ein grünlich schillernder broncefarbiger und zuletzt wieder ein brauner Niederschlag. Alle diese Niederschläge, welche Peltzer als eben so viele verschiedene Polysulfurete des Kupfers betrachtet, lösen sich in überschüssigem Schwefelammonium zu einem Sulfosalz auf, das in höherer Temperatur wieder zerfällt. Genauer hat Peltzer dasjenige dieser Sulfosalze untersucht, welches erhalten wird, wenn man die ammoniakalische Lösung des von Ihm (vgl. S. 276) beschriebenen unterschwefligs. Doppelsalzes (oder des daraus erhaltenen gelben Salzes) oder auch eine verdünnte ammoniakalische Lösung von Kupfervitriol in Mehrfach-Schwefelammonium bis zur Bildung eines bleibenden Niederschlags einträpfelt und die Lösung in einen Kolben filtrirt, der vollständig anzufüllen und dicht zu verschliefsen ist. Nach 1 bis 2 Tagen hat sich das Salz in kleinen granatrothen, concentrisch gruppirten Nadeln abgeschieden; amorph fällt dasselbe als zinnoberrothes Pulver beim Schütteln der Lösung aus. Die völlige Reindarstellung dieses Salzes gelingt wegen der gleichzeitigen Abscheidung von Schwefel nicht leicht; bei der Behandlung mit Schwefelkohlenstoff wird es zersetzt. Befreit man dasselbe zwischen Papier von der Mutterlauge, so bräunt es sich unter Verlust von Schwefelammonium;

(1) Ann. Ch. Pharm. CXXVIII, 180; Chem. Centr. 1864, 188; im Ausz. Bull. soc. chim. VI, 355; J. pharm. [3] XLV, 455.

Kupferverbindungen.

durch Ueberleiten von trockenem Schwefelammonium (aus Chlorammonium und Schwefelnatrium entwickelt) in einer abgekühlten Glasröhre kann es jedoch regenerirt werden.— In Wasser, Ammoniak und in kohlens. Alkalien ist es mit gelber Farbe löslich, in den letzteren jedoch wenig; durch verdünnte Säuren wird es unter Entwickelung von Schwefelwasserstoff und Fällung von roth- bis schwarzbraunem Schwefelkupfer zersetzt, ohne dafs eine Abscheidung von Schwefel stattfindet. Mit Kalilauge erwärmt scheint es unter Entwickelung von Ammoniak zuerst in die entsprechende Kaliumverbindung überzugehen, später wird schwarzes Schwefelkupfer gefällt. In einer Glasröhre erhitzt giebt es Schwefelammonium und Schwefel ab. — Die Analyse ergab wegen des beigemengten Schwefels schwankende Resultate; Peltzer hält jedoch für wahrscheinlich, dafs dem reinen Salz die Formel $2 CuS_3$, NH_4S zukomme. — Peltzer hebt übrigens noch hervor, dafs die Fällung des Kupfers durch Mehrfach-Schwefelkalium wie durch Mehrfach-Schwefelammonium nur in höherer Temperatur eine vollständige sein kann (1).

Quecksilber. Quecksilberoxyd.

M. Siewert (2) widerlegt die Angabe von Schaffner (3) über den Wassergehalt des gefällten Quecksilberoxyds. Das auf verschiedene Weise, kalt oder heifs, mit Kali gefällte Oxyd zeigte sich über Schwefelsäure getrocknet stets wasserfrei und enthielt nach sorgfältigem Waschen nur Spuren (etwa 1 pC.) von Quecksilberchlorid, Chlorkalium und Kali. Die verschiedene Farbe des gefällten und des durch Glühen bereiteten Oxyds ist dem-

(1) Bezüglich der Polysulfurete anderer Metalle fand Peltzer, dafs die Niederschläge, welche aus Lösungen von Nickel-, Kobalt-, Zink-, Mangan-, Cadmium-, Silber- und Quecksilberoxydulsalzen nach Zusatz von Ammoniak und unterschwefligs. Natron durch Mehrfach-Schwefelammonium gefällt werden, in einem Ueberschufs des Fällungsmittels ebenfalls löslich sind. — (2) Ann. Ch. Pharm. CXXV, 226; J. pr. Chem. LXXXVIII, 320; Chem. Centr. 1863, 512. — (3) Ann. Ch. Pharm. LI, 182; L. Gmelin's Handbuch, 5. Aufl., III, 476.

Quecksilberoxyd.

nach lediglich, wie es auch Pelouze angiebt, von der verschiedenen Vertheilung abhängig.

Einer von Al. Lösch (1) publicirten Arbeit über die Einwirkung des Ammoniaks auf Quecksilberoxydulsalze entnehmen wir nur, dafs Er, wie Kane, den *Mercurius solubilis Hahnemanni* im reinen Zustande, wie er als erste Fällung von salpeters. Quecksilberoxydul mit Ammoniak bei sehr grofser Verdünnung erhalten wird, als der Formel $Hg_2H_2N + NHg_2O_6$ entsprechend betrachtet. Mit einer verdünnten Lösung von Chlorkalium behandelt verwandelt sich derselbe in die Kane'sche Verbindung $Hg_2H_2N + Hg_2Cl$.

Amalgame.

J. P. Joule (2) hat über einige Amalgame berichtet, welche Er theils durch electrolytische Abscheidung der Metalle aus ihren Salzlösungen unter Anwendung von Quecksilber als negativem Polende, theils durch directe Zerlegung der Salze mittelst Quecksilber erhielt. — *Eisenamalgam* entsteht nach Demselben leicht bei der Electrolyse von schwefels. Eisenoxydul (der Strom wurde mittelst eines Daniell'schen Elementes erzeugt, mit dessen Zinkplatte ein Draht verbunden war, der den Quecksilbertropfen berührte; ein von der Kupferplatte ausgehender Eisendraht tauchte in die Lösung des Eisensalzes); je nach dem von der Dauer und Intensität des Stroms abhängigen Eisengehalt ist es flüssig oder fest, krystallinisch und metallglänzend (3). Folgende Zusammenstellung giebt das spec. Gew. (wo dieses bestimmt wurde) und die Zusammensetzung der von Joule untersuchten Proben:

	I	II	III	IV	V	VI	VII	VIII	IX	X
Spec. Gew.	—	—	—	12,19	—	—	10,11	—	—	—
Hg	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100
Fe	0,148	1,39	2,97	11,8	18,3	47,5	127,6	14,74	79	103,2

(1) Russ. Zeitschr. Pharm. I, 381, 405. — (2) Chem. Soc. J. [2] I, 378; im Ausz. Chem. Centr. 1864, 222. — (3) Die Bildung eines festen Eisenamalgams unter denselben Umständen hatte, wie Joule mittheilt, J. Herschel bereits beobachtet.

I u. II sind flüssig; III halbflüssig; IV weich; V fest, grauweiſs; VI fest, metallglänzend; VII zerreiblich; VIII weiſse Krystalle von vollkommenem Metallglanz, die bei dem Auspressen des halbflüssigen Amalgams III mit der Hand zurückblieben; IX u. X sehr hart, schwarz und anscheinend fast völlig zersetzt, wurden ebenfalls aus III, bei Anwendung eines Drucks von 50 Tonnen auf den Quadratzoll, erhalten. Amalgame.

Alle diese Amalgame sind magnetisch; gegen reines Eisen verhalten sie sich electronegativ, gegen Kupfer positiv. Sie zersetzen sich nach einiger Zeit, besonders unter dem Einfluſs starker Erschütterungen, wobei das Eisen sich in Pulverform auf dem Quecksilber abscheidet. Werden sie bis zum Siedepunkt des Quecksilbers erhitzt, so verbrennt das Eisen unter Funkensprühen und hinterläſst eine harte Masse von Oxyd. — *Kupfer*amalgam wird durch Electrolyse in verästelten weiſsen Krystallen erhalten, auf welchen sich zuletzt, wenn 1 Aeq. Quecksilber ungefähr 1 Aeq. Kupfer aufgenommen hat, hellrothes metallisches Kupfer abscheidet. Es ergaben:

	I	II	III	IV	V	VI	VII	VIII	IX	X
Spec. Gew.	13,32	13,26	13,185	13,17	13,51	13,76	13,01	12,99	—	12,65
Hg	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100
Cu	22,5	24,73	25	27,76	31,35	29	34,19	39,64	41,5	38,12

VII, VIII, IX u. X waren durch freies Kupfer theilweise röthlich gefärbt.

Kurze Zeit einem mäſsig starken Druck unterworfen, hinterlassen sie sämmtlich ein aus annähernd gleichen Aequivalenten der beiden Metalle bestehendes Amalgam, welches Joule als eine chemische Verbindung betrachtet; bei sehr starkem oder lange dauerndem Druck kann der Kupfergehalt, in Folge einer Zersetzung der ursprünglichen Verbindung, wie Joule annimmt, auf $1^1/_2$ Aeq. steigen. — *Silber*amalgam bildet sich bei der Einwirkung von Quecksilber auf eine Lösung von salpeters. Silber als feste krystallinische metallglänzende Masse. Es ergaben:

	I	II	III	IV	V	VI	VII	VIII
Spec. Gew.	14,68	—	—	13,25	12,34	12,49	12,54	11,42
Hg	100	100	100	100	100	100	100	100
Ag	52,6	100,3	115,4	115,2	155,8	106,4	298,3	2614

Amalgame.

I—IV waren durch bloßen Contact von Quecksilber mit einer kalten Lösung von salpeters. Silber, V u. VI mit einer heißen Lösung dargestellt; VII durch Anwendung des electr. Stroms; VIII sind Krystalle, die sich auf dem Amalgam VII angesetzt hatten.

Unter starkem Druck bleibt ein Amalgam von der mittleren Zusammensetzung Hg 100, Ag 43,7 zurück, welches Joule als eine der Formel Hg_2Ag entsprechende (einen beigemengten Ueberschufs von Quecksilber enthaltende) Verbindung betrachtet. — Wenn Quecksilber längere Zeit mit einer Lösung von Platinchlorid in Berührung bleibt, so entsteht teigiges *Platin*amalgam. Electrolytisch dargestellt ergab dasselbe:

	I	II	III	IV
Spec. Gew.	—	14,29	—	14,60
Hg	100	100	100	100
Pt	12	15,48	21,6	34,76

I weich, von lebhaftem Metallglanz und fettig anzufühlen; II gleichfalls weich, erst beim Reiben Glanz annehmend; III u. IV fest, dunkelgrau und nicht glänzend.

Unter sehr starkem Druck blieb ein Amalgam von der Zusammensetzung: Hg 100, Pt 43,2 zurück, welchem Joule die Formel Hg_3Pt giebt. — *Zink*amalgam wird electrolytisch als weifse krystallinische Masse erhalten, es ergab:

	I	II	III *)
Spec. Gew.	11,34	8,935	8,349
Hg	100	100	100
Zn	30,4	122,8	184,9

*) mit einer heifsen Lösung von schwefels. Zink dargestellt.

Joule hält das Amalgam I für eine Verbindung gleicher Aequivalente beider Metalle; unter starkem Druck steigt der Zinkgehalt desselben bis zu 79,6 gegen 100 Quecksilber. — Electrolytisch dargestelltes *Zinn*amalgam ist krystallinisch; Joule fand bei drei verschiedenen Proben:

	I	II	III *)
Spec. Gew.	10,518	10,94	—
Hg	100	100	100
Sn	51,01	44,12	70,7

*) Enthielt einzelne Zinnkrystalle.

Unter sehr starkem Druck stieg der Zinngehalt bis auf 408,9 gegen 100 Quecksilber. — Joule erhielt durch electrolytische Fällung noch ein krystallinisches *Blei*amalgam vom spec. Gew. 12,64 und der Zusammensetzung: Hg 100, Pb 69,83. Bei der Einwirkung eines mäfsigen Druckes auf ein flüssiges, durch Zusammenschmelzen der beiden Metalle erhaltenes Amalgam blieb ein festes, glänzendes, sehr brüchiges, und wie Joule annimmt theilweise zersetztes, vom spec. Gew. 12,11 und der Zusammensetzung: Hg 100, Pb 194 zurück. — Ein Versuch, *Wasserstoff*amalgam durch directe Vereinigung bei sehr niedriger Temperatur zu erzeugen, ergab ein negatives Resultat. — Joule hebt noch hervor, dafs das spec. Gew. des festen Quecksilbers sich aus dem Mittel aller Seiner Bestimmungen = 15,19 ergiebt, wenn man von der Annahme ausgeht, dafs in den Amalgamen, wie in anderen Legirungen, jedes Metall mit seiner eigenthümlichen Dichte enthalten ist. Amalgame.

Vermischt man, nach E. Millon und A. Commaille (1), eine Lösung von Kupferchlorürammoniak mit salpeters. Silberammoniak, so entsteht sogleich ein Niederschlag von reinem metallischem Silber. Dasselbe ist mattgrau, bisweilen fast weifs, amorph und so fein zertheilt, dafs der Durchmesser eines Korns nicht über 0,0025 MM. beträgt. Es eignet sich dieses Verhalten eben so wohl zum Ausziehen, Reinigen und Bestimmen des Silbers, als wie zur Ermittelung des neben Oxyd vorhandenen Kupferoxyduls, sofern bei gehörigem Ueberschufs des ammoniakalischen Kupferchlorürs alles Silber ausgefällt wird und ein Aeq. Kupferoxydul oder Kupferchlorür einem Aeq. Silber entspricht. Für die Löslichkeit des gefällten Chlor- Silber.

(1) Compt. rend. LVI, 309; Instit. 1863, 71; J. pharm. [3] XLIII, 260; N. Arch. ph. nat. XVI, 323; Bull. soc. chim. V, 199; Chem. News VII, 218; Zeitschr. Chem. Pharm. 1863, 743; Chem. Centr. 1863, 520; Dingl. pol. J. CLXVIII, 214; Zeitschr. anal. Chem. II, 212.

Silber. silbers (geschmolzenes löst sich nur langsamer) in Ammoniak von verschiedener Stärke und bei verschiedenen Zusätzen fanden Millon und Commaille die nachstehenden Zahlen :

Volume :	Spec. Gew.	Grade Cartier :	Zusatz :	Gelöstes Silber in Grammen :
Ammoniak 1 Lit.	0,949	18°	—	51,6
„ 1/2 „	0,949	18°	1/2 Lit. Wasser	28,8
„ 1 „	0,924	22°	—	58,0
„ 1 „	0,899	26°	—	49,6
„ 1/2 „	0,949	18°	1/2 Lit. gesättigte Kochsalzlösung	20,8
„ 1/2 „	0,949	18°	1/2 Lit. gesättigte Chlorkaliumlösung	20,4
„ 1/2 „	0,949	18°	1/2 Lit. Salmiaklösung	22,4

Man ersieht hieraus, dafs sich mittelst 1 Liter Ammoniak (von dem spec. Gew. 0,924) 58 Grm. Silber in Lösung bringen lassen. Zur Fällung desselben sind etwa 230 CC. einer ganz gesättigten Lösung von ammoniakalischem Kupferchlorür erforderlich. Das Kupfer läfst sich stets wieder benutzen, wenn man dasselbe aus der ammoniakalischen Chloridlösung durch Zink fällt. — In Chlorcalcium oder Chlorzink ist das Chlorsilber unlöslich.

Silberverbindungen. Trockenes Silberoxyd bedingt, nach R. Böttger (1), eine Entzündung der nachstehenden Stoffe, wenn dieselben (zum Theil selbst auf Papier) damit zusammengerieben werden : Goldschwefel, schwarzes Schwefelantimon, Realgar, Auripigment, Schwefelmilch, Selen, amorpher Phosphor und Gerbsäure. Auch Kreosot entzündet sich unter Funkensprühen, wenn trockenes Silberoxyd damit benetzt wird.

In der Absicht, für die Theorie der Photographie eine exacte Grundlage zu gewinnen, hat H. Vogel (2) die

(1) Jahresber. des Frankf. physik. Vereins f. 1861-1862, 68; J. pr. Chem. XC, 32; Chem. Centr. 1864, 128; Bull. soc. chim. VI, 184; J. pharm. [3] XLV, 108; Chem. News IX, 217. — (2) Pogg. Ann. CXIX, 497; im Ausz. Chem. News VIII, 221, 281, 255, 308; Bull. soc. chim. VI, 471; Instit. 1864, 184.

Silberverbindungen.

Wirkung des Lichtes auf Chlor-, Brom- und Jodsilber, den Einfluſs fremder Substanzen auf den Erfolg der Lichtwirkung, sowie den Vorgang bei dem photographischen s. g. Hervorrufungsproceſs eingehend untersucht und ist im Wesentlichen zu folgenden Resultaten gekommen. — *Chlorsilber*, gleichgültig ob mit überschüssigem salpeters. Silber oder mit überschüssiger Salzsäure (Chlornatrium) dargestellt, färbt sich im Licht unter nachweisbarer Entwickelung von Chlor braunviolett (niemals schwarz) und hinterläſst Silberchlorür (Ag_2Cl). Die Zerlegung findet im Lichte bei Ausschluſs wie bei Anwesenheit von Wasser statt (dieses nimmt hierbei Salzsäure auf) (1); sie wird verlangsamt durch concentrirte Schwefelsäure, Salpetersäure und durch Eisenoxydulsalze (nach Vogel wirken diese, indem sie die chemischen Strahlen absorbiren), und gänzlich aufgehoben durch rauchende Schwefelsäure und durch Quecksilberchlorid. Salpeters. Silber beschleunigt dagegen die Färbung des Chlorsilbers in geringem Grade, und da eine wässerige Lösung von salpeters. Silber, wie Vogel fand (nicht aber das feste Salz), im Lichte gleichfalls theilweise unter Abscheidung von Silber zerlegt wird, so ist dem Silberchlorür in diesem Falle metallisches Silber beigemengt. — *Bromsilber*, sowohl das aus überschüssiger Silberlösung als das durch überschüssiges Bromkalium gefällte, färbt sich im Lichte unter Entwickelung von Brom blaſs grauviolett, schwächer als Chlorsilber; auch hier bleibt als Zersetzungsproduct Silberbromür (Ag_2Br) im Rückstand, das durch Ammoniak in sich lösendes Bromsilber AgBr und metallisches Silber zerlegt wird. Salpetersäure verlangsamt die Einwirkung des Lichtes auf Bromsilber mehr als die auf Chlorsilber; salpeters. Silber beschleunigt dieselbe umgekehrt in höherem Grade; auch hier ist dem Silberbromür metallisches Silber beigemischt.

(1) Vgl. Jahresber. f. 1857, 254.

Silberverbindungen.

Es ist bemerkenswerth, dafs das aus überschüssiger Silberlösung gefällte Chlorsilber sich im Lichte schneller färbt als das in derselben Weise dargestellte Bromsilber, während sich das mit überschüssigem Bromalkalimetall gefällte Bromsilber schneller färbt, als das mit überschüssigem Chlornatrium gefällte Chlorsilber. — Da bei der Bestrahlung des Chlor- und Bromsilbers nur die äufserste Schichte desselben verändert wird, die sich von dem unveränderten Antheil nicht trennen läfst, so konnte Vogel die Richtigkeit der schon von Wetzlar (1) ausgesprochenen, jetzt allgemeiner angenommenen Ansicht, dafs das zurückbleibende Zersetzungsproduct nicht ein Gemenge von Chlor-(Brom-)Silber und metallischem Silber, sondern die dem Silberoxydul entsprechende Verbindung ist, analytisch nicht nachweisen; Er hat dieselbe jedoch synthetisch dargethan, insofern Er aus Verbindungen, welche unzweifelhaft Silberoxydul enthalten, Producte mit vollkommen identischen Eigenschaften darstellte: so bei der Einwirkung von Salzsäure oder Bromwasserstoff auf die von H. Rose (2) beschriebene Verbindung von Eisenoxyduloxyd mit Silberoxydul, wie auf das am Lichte geschwärzte krystallisirte Silberoxyd (3) und kohlens. Silberoxyd. Vogel vermuthet hiernach, dafs bei allen Silbersalzen Silberoxydul oder die entsprechende Haloïdverbindung das erste Product der Lichtwirkung ist und metallisches Silber nur als secundäres Zersetzungsproduct auftritt. — *Jodsilber* wird vom Lichte nicht afficirt, wenn es durch überschüssiges Jodkalium gefällt war; mit überschüssiger Silberlösung dargestellt färbt es sich blafsgrau und bei Gegenwart von salpeters. Silber tief grünlich schwarzgrau. Säuren, selbst verdünnte, verlangsamen den Eintritt dieser Färbung, welche übrigens, da kein Jod entbunden wird, nicht auf einer Zerlegung zu beruhen scheint. Salpetersäure vom spec. Gew. 1,2

(1) L. Gmelin's Handbuch, 4. Aufl., III, 616. — (2) Jahresber. f. 1857, 258. — (3) Jahresber. f. 1862, 228.

Silberverbindungen.

stellt die ursprüngliche Farbe des belichteten Jodsilbers wieder her ohne Silber zu lösen; Jodkalium entfärbt das belichtete Jodsilber gleichfalls, es ändert überdiefs die tiefgelbe Farbe des aus überschüssiger Silberlösung frisch gefällten Jodsilbers in Blafsgelb um und hebt dessen photochemische Empfindlichkeit vollständig auf. (Aus einer Lösung von reinem Jodkalium, nicht aus dem festen Salz, wird übrigens nach Vogel im Licht bald Jod ausgeschieden.) — Bezüglich des Vorgangs bei dem s. g. Hervorrufen photographischer Bilder stellt Vogel Folgendes fest. Chlor-, Brom- und Jodsilber erlangen im Licht die Fähigkeit, feinzertheiltes Silber im Momente der Ausscheidung (auch andere Metalle, wie z. B. das Quecksilber im Verfahren von Daguerre) anzuziehen und festzuhalten. Diesen eigenthümlichen Einflufs des Lichtes, welcher von dessen chemischer Wirkung ganz verschieden ist, insofern er der letzteren nicht parallel geht, bezeichnet Vogel als photographische Wirkung; die Fähigkeit der Silbersalze, nach der Belichtung feinzertheiltes Silber anzuziehen als photographische Empfindlichkeit, und die dunkle, durch den Silberniederschlag bewirkte Färbung als photographische Färbung. Jodsilber hat die gröfste photographische Empfindlichkeit, Chlorsilber die geringste, Bromsilber steht in der Mitte, während umgekehrt Chlorsilber die gröfste und Jodsilber die schwächste photochemische Empfindlichkeit hat. Mischungen von Chlor- und Jodsilber oder Brom- und Jodsilber sind photographisch empfindlicher als reines Jodsilber, dessen Empfindlichkeit überhaupt durch alle diejenigen Silbersalze, welche im Licht eine chemische Veränderung erfahren, erhöht zu werden scheint. — Feuchtigkeit ist auf dieselbe ohne Einflufs, durch salpeters. Silber wird sie gesteigert, durch Säuren (selbst Essigsäure) sowohl bei der Belichtung als nach derselben, vermindert oder vernichtet; auch Jodkalium hebt die photographische Empfindlichkeit auf. — Die graphische Wirkung des Lichtes auf die Haloïdsalze des Silbers nimmt bis zu einem ge-

wissen Zeitpunkt zu und scheint in dieser Periode wie die photochemische Wirkung (S. 102) im Verhältnifs des Products aus der Dauer der Lichtwirkung in die Intensität des Lichtes zu stehen; wenn die Bestrahlung noch fortdauert, nachdem das photographische Maximum erreicht ist, so wird die Wirkung geschwächt und endlich aufgehoben: überlichtetes Jodsilber hat die Fähigkeit, Silber anzuziehen (sich im Entwickeler zu färben), verloren.

Gold. Bei anhaltendem Erhitzen des Goldamalgams krystallisirt dessen Goldgehalt nach E. Knaffl (1) in Würfeln und anderen Formen des regulären Systems aus. Um schöne Krystalle zu erhalten empfiehlt Derselbe, das Amalgam aus 1 Th. Gold (durch arsenige Säure oder durch Kochen der Lösung von Goldchlorid in Amylalkohol reducirt) und 20 Th. Quecksilber darzustellen, 8 Tage lang in nicht zu tiefer Schicht auf 80° zu erhitzen und dann zur Lösung des Quecksilbers in Salpetersäure von 1,35 spec. Gew., die vorläufig gleichfalls auf 80° erhitzt wurde, einzutragen. Die zurückbleibenden Goldkrystalle halten selbst nach wiederholtem Auskochen mit Salpetersäure Quecksilber zurück und haben daher ein mattes Ansehen; durch vorsichtiges Glühen werden sie rein und glänzend. Knaffl erhielt so Krystallaggregate von 1/4 Zoll Länge; Er vermuthet, dafs die zu Vöröspatak (2) gefundenen Goldkrystalle auf demselben Wege entstanden sind.

Eine purpurrothe Modification des Goldes erhält man nach E. Knaffl (3) als höchst zartes Pulver, wenn man einer salpetersäurefreien, mit 10-12,000 Th. Wasser verdünnten salzs. Lösung von Goldchlorid „eine ziemliche Quantität“ Oxalsäure und einige Tropfen concentrirte Salzsäure zusetzt und auf 30°-40° erwärmt. Die Farbe

(1) Dingl. pol. J. CLXVIII, 282; Chem. Centr. 1863, 711. — (2) Jahresber. f. 1862, 717. — (3) Dingl. pol. J. CLXVII, 191; Chem. Centr. 1863, 705.

scheint nur in einer Porcellanschale sogleich deutlich; in Glasgefäfsen giebt das durchfallende Licht, so lange sich nicht ein dichter Niederschlag gebildet hat, die bekannte bläuliche Färbung. — Da Knaffl beim Eintragen von frisch gefälltem Zinnoxydhydrat in die zur Goldabscheidung vorbereitete Flüssigkeit ein Präparat erhielt, welches mit dem Cassius'schen Goldpurpur in der Farbe vollkommen übereinstimmte, so betrachtet Er es als bewiesen, dafs dieser nur Zinnoxyd und metallisches Gold enthält.

Zur Darstellung von Platinlösung empfiehlt R. Böttger (1), die Platinabfälle mit 3 Th. Blei zusammenzuschmelzen und die spröde, feinzerriebene Legirung, nach vorgängiger wiederholter Behandlung mit Salpetersäure (welche nie den ganzen Bleigehalt entzieht), in Königswasser zu lösen. Aus der möglichst säurefreien Lösung entfernt man den Bleigehalt durch Fällen mit kohlens. Natron. Das chlornatriumhaltige Filtrat läfst sich in vielen Fällen wie reines Platinchlorid benutzen, oder durch Kochen mit einem grofsen Ueberschufs an kohlens. Natron unter Zusatz von Stärkezucker auf Platinschwarz verarbeiten. Platin.

Nach E. Millon und A. Commaille (2) entsteht bei Zusatz von Platinchlorid zu einer concentrirten ammoniakalischen Lösung von Kupferchlorür ein violett bis grau gefärbter, aus prismatischen Krystallen gebildeter Niederschlag, der durch Waschen mit Wasser nur langsam zersetzt wird. Die Verbindung ist im trockenen Zustande beständig und in Wasser und Weingeist unlöslich. Ihre Zusammensetzung entspricht der Formel $CuCl, PtCl, 2NH_3$, welcher Millon und Commaille jedoch, als mit den Reactionen (über welche Sie nichts angeben) in besserem Einklang stehend, die Formel $\left(\frac{(Cu, Pt)}{2}\right) Cl, NH_3$ vorziehen.

(1) In der S. 278 angef. Schrift, S. — (2) Compt. rend. LVII, 822; Bull. soc. chim. VI, 256; Chem. News IX, 49; Chem. Centr. 1864, 181, auch 525.

Platin.

A. Guyard (1) beschreibt folgendes Verfahren zur Verarbeitung von Platinrückständen in gröfserem Mafsstabe : die festen Rückstände werden ohne weitere Vorbereitung mit 3 Th. eines Gemenges aus gleichen Theilen kohlens. und salpeters. Natron in einem dickwandigen eisernen Tiegel etwa eine Stunde lang (zuletzt unter Umrühren) bei lebhafter Rothglühhitze im Schmelzen erhalten und die ausgegossene Masse mit viel Wasser ausgekocht, wobei sich (durch Schwefelwasserstoff fällbar) osmiums. Salz löst. Der ungelöst bleibende Theil wird nach dem Auswaschen mit Königswasser behandelt und die (vom Osmiumiridium getrennte, Eisen, Kupfer, Blei, Iridium, Rhodium, Platin und Ruthenium enthaltende) Lösung verdampft und wieder in wässeriger Salzsäure aufgenommen. Die resultirende Lösung fällt man unter Erwärmung auf etwa 70° vollständig mit Schwefelwasserstoff (bis das Filtrat von etwas gelöstem und durch Eisen zu fällendem Schwefeliridium nur noch schwach gelblich ist) und behandelt dann in Gefäfsen von Eisen oder besser von Platin die abgetropften Schwefelmetalle zur Entfernung von Kupfer, Eisen und des meisten Bleis in der Siedehitze mit concentrirter Schwefelsäure, bis sich keine schweflige Säure mehr entwickelt. Nach dem Verdünnen mit Wasser werden die ungelöst gebliebenen Sulfüre der Platinmetalle ohne Unterbrechung ausgewaschen (bis das Filtrat frei von Eisen und Kupfer ist) und dann vorsichtig in Salpetersäure unter späterem Zusatz von Salzsäure gelöst. Aus der von abgeschiedenem Chlorblei getrennten Lösung werden die Platinmetalle mittelst Salmiak auf bekanntem Wege abgeschieden.

Platinmetalle.

W. Gibbs (2) hat im Anschlufs an Seine früheren

(1) Compt. rend. LVI, 1177; Zeitschr. Chem. Pharm. 1863, 740; Dingl. pol. J. CLXIX, 278; Chem. News VIII, 107; Chem. Centr. 1863, 952. — (2) Sill. Am. J. [2] XXXIV, 341; Chem. News VII, 61, 73, 97; J. pr. Chem. XCI, 171; Chem. Centr. 1864, 355 (vgl. Jahresber. f. 1862, 231).

Platinmetalle.

Mittheilungen (1) über das Verhalten der Platinmetalle zu salpetrigs. Alkalien und über ihre Trennung Folgendes angegeben. *Osmiumsäure* verwandelt sich mit salpetrigs. Kali sehr leicht in osmigs. Kali, dessen Lösung ohne Zersetzung verdampft werden kann; auf Kalium-Osmiumchlorid wirkt salpetrigs. Kali nicht ein. *Rutheniumsesquichlorid* färbt sich (auch mit Chlorkalium oder Salmiak verbunden) mit salpetrigs. Kali orangegelb, unter Bildung eines in Wasser und Alkohol leicht löslichen Doppelsalzes, dessen alkalische Lösung als characteristische Reaction für Ruthenium mit wenig farblosem Schwefelammonium schön carmoisinroth wird; durch anhaltende Behandlung mit Schwefelwasserstoff und auch durch Schwefelammonium wird sie gefällt. *Ammonium*- oder *Kalium-Iridiumchlorid* färbt sich, namentlich in heifser Lösung, mit salpetrigs. Kali olivengrün, indem das nach der Gleichung : $2(KCl, IrCl_2) + KO, NO_3 = 3KCl, Ir_2Cl_3 + NO_4$ entstehende Doppelsalz des Sesquichlorids beim Erkalten herauskrystallisirt. Beim Erhitzen oder Verdunsten mit einem Ueberschufs von salpetrigs. Kali färbt sich die grüne Lösung gelb und läfst dann beim Kochen eine weifse, in Wasser und Salzsäure kaum lösliche Verbindung fallen. *Kalium*- oder *Ammonium-Platinchlorid* wird durch salpetrigs. Kali nicht wesentlich verändert. *Palladium* bildet als Chlorür oder Chlorid mit salpetrigs. Kali die schon von Fischer (2) beschriebenen, durch Alkohol fällbaren Doppelsalze. *Rhodiumsesquichlorid* wird beim Erhitzen mit salpetrigs. Kali gelb und scheidet ein orangegelbes, wenig in Wasser aber leicht in Salzsäure lösliches Pulver ab, während eine andere durch Alkohol fällbare Verbindung gelöst bleibt. Salpetrigs. Natron bildet nur das lösliche Salz. Schwefelammonium erzeugt in diesen Lösungen dunkelbraunes, im Ueberschufs lösliches und daraus

(1) Jahresber. f. 1861, 328. — (2) Jahresber. f. 1847 u. 1848, 384.

Platinmetalle. durch Salzsäure wieder völlig fällbares Schwefelrhodium. Von dem angeführten Verhalten ausgehend lassen sich die Platinmetalle in folgender Weise von einander trennen : 1) *Platin von Iridium* : Man versetzt die zerriebenen Doppelsalze KCl, $PtCl_2$ und KCl, $IrCl_2$ mit 3 Vol. siedendem Wasser und dann mit einer verdünnten Lösung von salpetrigs. Kali bis zur grünen Färbung, indem man von Zeit zu Zeit mit kohlens. Kali neutralisirt. Mit dem ungelöst bleibenden (nicht ganz iridiumfreien) Platinsalz wird diefs so oft wiederholt, als das Wasser sich noch grün färbt. Die grüne Lösung liefert beim Abdampfen Krystalle des Salzes 3 KCl, Ir_2Cl_3, 6 HO, welche nach dem Umkrystallisiren frei von Platin sind. Bei Anwendung von salpetrigs. Natron erhält man das Salz 3 NaCl, Ir_2Cl_3 + 24 HO, welches durch Kochen mit Salzsäure leicht in das Doppelsalz NaCl, $IrCl_2$ überführbar ist, wenn ein (zu vermeidender) Ueberschufs von salpetrigs. Salz zugefügt war. Zweckmäfsiger erhitzt man die grüne Lösung des Salzes 3 NaCl, Ir_2Cl_3 mit einem Ueberschufs von salpetrigs. Natron bis zur orangegelben Färbung und mischt dann tropfenweise Schwefelnatrium und (nach dem Verschwinden des anfangs ausgefällten Schwefelplatins) verdünnte Salzsäure bis zur schwach sauren Reaction zu. Das abgeschiedene Schwefelplatin wird mit heifsem Wasser gewaschen, die Iridiumlösung mit Salzsäure gekocht und nach dem Verdampfen mit Salmiak gefällt. 2) *Platin von Ruthenium* : Man behandelt die Doppelchloride KCl, $PtCl_2$ und KCl, $RuCl_2$ mit einer kalten Lösung von Chlorkalium, erhitzt die vorzugsweise das Ruthensalz enthaltende Lösung mit salpetrigs. Kali, verdampft zur Trockene und behandelt mit heifsem absolutem Alkohol, wo Kaliumplatinchlorid ungelöst bleibt. Die weingeistige Lösung, welche das oben erwähnte gelbe Doppelsalz (nebst Spuren von Platin) enthält, wird verdampft, der Rückstand mit Salzsäure erwärmt, die tief rosenrothe Lösung des Kalium-Ruthenchlorids, KCl, $RuCl_2$, wiederholt mit Salmiak eingetrocknet

Platinmetalle.

und dann die heiſse wässerige Lösung des gebildeten Ammonium-Ruthenchlorids durch Eindampfen mit Ammoniak in die gelbe, von Claus (1) beschriebene Verbindung 2 NH_3, RuCl, 3 HO verwandelt. Letztere giebt, in heiſsem Wasser gelöst, mit Quecksilberchlorid die in kaltem Wasser schwer lösliche gelbe krystallinische Verbindung 2 NH_3, RuCl, HgCl, welche durch Umkrystallisiren platinfrei wird und beim Glühen poröses silberweiſses Ruthenium hinterläſst. 3) *Iridium von Ruthenium* : Die Trennung dieser Metalle durch Glühen mit Salpeter und Aetzkali gelingt nicht, sofern stets ein Theil des Rutheniums unangegriffen bleibt und neben dem ruthens. Kali auch etwas Iridium sich löst. Am Zweckmäſsigsten erhitzt man die Lösung beider mit einem Ueberschuſs an salpetrigs. und kohlens. Natron bis zum Eintreten einer hell orangegelben Färbung, fügt dann Schwefelnatrium in kleinen Mengen zu, bis sich etwas des gefällten Schwefelruthens wieder gelöst hat, kocht dann einige Minuten und übersättigt nach dem Erkalten schwach mit Salzsäure. Das niedergefallene Schwefelruthen wird mit heiſsem Wasser gewaschen und nach der Lösung in Königswasser zuerst in Ammonium-Ruthenchlorid und dann in die oben erwähnte Quecksilberverbindung verwandelt. Die vom Schwefelruthen abfiltrirte Lösung liefert durch Verdampfen mit Salzsäure und Salmiak reinen Iridiumsalmiak. Die Chloride $IrCl_2$ und $RuCl_2$ lassen sich auch durch Erhitzen mit salpetrigs. und kohlens. Kali, Verdampfen zur Trockne und Behandeln des Rückstands mit absolutem Alkohol trennen. Es löst sich das Rutheusalz, während das leicht in Iridiumsalmiak überzuführende Iridiumsalz ungelöst bleibt. 4) *Iridium von Rhodium* : Die Trennung geschieht in analoger Weise wie die des Iridiums vom Ruthenium, durch Abscheidung des Rhodiums als Schwefelmetall und

(1) Jahresber. f. 1861, 320.

Platinmetalle.

Verwandlung desselben zuerst in das in Salmiak unlösliche Doppelsalz $3NH_4Cl$, Rh_2Cl_3, dann in die Ammoniakverbindung $5NH_3$, Rh_2Cl_3. 5) *Rhodium von Ruthenium.* Man behandelt, wie bei der Scheidung des Platins vom Ruthenium, die Lösung mit salpetrigs. Kali und den gelben Verdampfungsrückstand mit Alkohol, wo das Rhodiumdoppelsalz ungelöst bleibt. Es wird durch Glühen mit Salmiak in metallisches Rhodium verwandelt oder nach dem Lösen in heifser Salzsäure und Uebersättigen mit Ammoniak als Schwefelrhodium gefällt. 6) Die Trennung *sämmtlicher Metalle der Platingruppe* (mit Ausnahme des Osmiums und Iridiums) geschieht nach Gibbs in folgender Weise. Die zerriebenen Doppelchloride werden in einer tiefen Porcellanschale mit 4 bis 5 Vol. siedendem Wasser angerührt und dann mit einer Auflösung von salpetrigs. Natron (unter zeitweiligem Neutralisiren mit kohlens. Natron) versetzt. Man giefst die olivengrüne Lösung ab, behandelt den hauptsächlich aus Eisenoxyd und den Unreinigkeiten des Erzes bestehenden Rückstand nochmals in derselben Weise, und kocht das Filtrat (nach Abscheiden des beim Erkalten herausfallenden Platinsalmiaks) mit salpetrigs. Natron bis zum Eintreten der orangegelben Farbe. Es wird nun noch siedend mit einem Ueberschufs von Schwefelnatrium (bis ein Theil des Niederschlags mit brauner Farbe sich wieder gelöst hat) versetzt und nach dem Erkalten mit Salzsäure angesäuert. Der Niederschlag enthält das Platin, das Ruthenium und das Rhodium als Schwefelmetalle, die mit heifsem Wasser auszuwaschen sind. Das bei sorgfältigem Verfahren nur Iridium enthaltende Filtrat liefert mit starker Salzsäure gekocht, dann mit Salmiak verdampft einen Rückstand, der nach dem Waschen mit kaltem Wasser zuletzt mit concentrirter Salmiaklösung aus reinem Iridiumsalmiak besteht. Die ausgewaschenen Schwefelmetalle werden in Königswasser gelöst und die wiederholt mit Salzsäure verdampfte Lösung mit Zink in Berührung gebracht. Das

abgeschiedene Metallpulver wird mit Chlorkalium gemengt in schwacher Rothglühhitze mit trockenem Chlor behandelt und die gebildeten Doppelchloride mit salpetrigs. Kali zur Trockene verdampft. Alkohol nimmt aus dem Rückstand das Rutheniumsalz auf, das wie oben angegeben in Metall verwandelt wird. Der in Alkohol unlösliche Theil (Kaliumplatinchlorid und salpetrigs. Doppelsalze des Rhodiums) wird zur Entfernung einer vielleicht vorhandenen Spur des Rutheniumsalzes mit Salzsäure gekocht, mit kohlens. und salpetrigs. Kali eingetrocknet und der Rückstand nochmals mit absolutem Alkohol ausgekocht. Was hierbei ungelöst bleibt, wird zur Umwandlung des löslichen Rhodiumsalzes in unlösliches mehrmals mit Wasser eingetrocknet und dann das Kaliumplatinchlorid in kochendem Wasser gelöst, wo das Rhodiumsalz als orangegelbes krystallinisches Pulver zurückbleibt. Es wird durch Lösen in heifser Salzsäure, Verdampfen mit Salmiak und Glühen in metallisches Rhodium verwandelt. Ein Osmiumgehalt der Platinmetalle mufs bei diesem Verfahren durch wiederholtes Verdampfen mit Königswasser entfernt werden. Platinmetalle.

C. Claus (1) hat eine das Osmium betreffende (zum Theil von Jacoby ausgeführte) Fortsetzung Seiner Untersuchungen über die Chemie der Platinmetalle (2) veröffentlicht. Er bestätigt im Wesentlichen die neueren Angaben von Fremy, Fritzsche, Struve, Martius und Gibbs, aber nicht die früheren von Berzelius. Von den von Letzterem aufgestellten Oxyden und Chloriden des Osmiums seien nur die Osmiumsäure und das Doppelchlorid KCl, $OsCl_2$ wirklich analysirt, die übrigen der Analogie mit dem Iridium entnommen worden. Ueber die einzelnen Osmiumverbindungen macht Claus folgende Angaben: 1) *Osmiumchlorür* und *Osmiumoxydul.* Erhitzt Osmium.

(1) N. Petersb. Acad. Bull. VI, 145; J. pr. Chem. XC, 65; Chem. Centr. 1864, 497. — (2) Vgl. Jahresber. f. 1861, 320.

Osmium. man Osmiumpulver in vollkommen trockenem und luftfreiem Chlorgas, so bildet sich, aber immer in verhältnifsmäfsig geringer Menge, zuerst ein dichter blauschwarzer Anflug von Osmiumchlorür, dann ein flüchtigerer mennigrother von Osmiumchlorid. Ein grünes Chlorür, wie es Berzelius beobachtete, entsteht nur bei nicht völligem Abschlufs des Wassers. Das Osmiumchlorür löst sich in Wasser mit dunkelviolettblauer, das Chlorid mit citronengelber, beide zusammen mit chromgrüner oder blaugrüner Farbe, welche unter Bildung von Sesquichlorür bald purpurroth und endlich farblos wird, indem Osmiumsäure, Salzsäure und ein Gemenge von Osmiumoxyd und Osmiumoxydul entsteht, welches als schwarzes Pulver niederfällt. Gegenwart von Chlorkalium verhindert diese Zersetzung durch Bildung constanterer Doppelsalze. Für die Existenz des nicht ganz rein darstellbaren blauen Osmiumchlorürs, OsCl, spricht nach Claus die Zusammensetzung des in Säuren unlöslichen *Osmiumoxyduls*, OsO, welches aus dem indigblauen schwefligs. Osmiumoxydul, wie aus dem früher beschriebenen Doppelsalz, $3(KO, SO_2) + OsO, SO_2 + 5HO$, durch Erhitzen mit kohlens. Natron im Kohlensäurestrom erhalten wird. Ein blauschwarzes Osmiumoxydulhydrat von der wahrscheinlichen Formel OsO, HO, entsteht beim Erhitzen von schwefligs. Osmiumoxydul mit concentrirter Kalilauge bei Luftabschlufs. Es löst sich frisch bereitet in Salzsäure mit indigblauer, rasch violett, dunkelroth und endlich gelb werdender Farbe und oxydirt sich eben so leicht wie Eisenoxydulhydrat. Durch reducirende Substanzen (Zink, Gerbsäure, Ferrocyankalium, Alkohol) wird das Chlorid oder Sesquichlorid des Osmiums in das blaue unbeständige Chlorür verwandelt. Beim Vermischen von wässeriger Osmiumsäure mit schwefliger Säure wird die Lösung unter stufenweiser Reduction zuerst gelb, dann roth und endlich tief indigblau, unter Bildung von *schwefligs. Osmiumoxydul*, OsO, SO_2, welches beim Verdampfen oder durch Erwärmen mit schwefels. oder kohlens. Natron als blaue Gallerte

abgeschieden wird, die im feuchten Zustande sich leicht unter Bildung von Schwefelsäure oxydirt, nach dem Trocknen aber ein kaum veränderliches mattes schwarzblaues Pulver bildet. Es löst sich nicht in Wasser, aber leicht in Salzsäure mit indigblauer Farbe und ohne Entwickelung von schwefliger Säure. Es wird durch Kalilauge erst in der Siedehitze zersetzt und zerfällt beim Erhitzen für sich in Schwefelosmium, Osmiumsäure und schweflige Säure, welche letztere wieder rückwärts in die ursprüngliche blaue Verbindung übergehen. 2) *Osmium-Sesquichlorür* und *-Sesquioxydul.* Das äufserst leicht zersetzbare und deshalb nicht rein zu erhaltende Osmiumsesquichlorür, Os_2Cl_3, ist in den veränderlichen rosenrothen Lösungen enthalten, welche beim Vermischen des Chlorürs und Chlorids, bisweilen auch bei der Behandlung einer weingeistigen Lösung von gelbem Osmiumchlorid oder von viel Salzsäure enthaltender Osmiumsäure mit Schwefelwasserstoff entstehen. Während das Ruthenium sehr leicht ein Sesquichlorür erzeugt, bildet das Osmium (ähnlich wie Platin und Iridium) auf directem Weg stets nur das Chlorid, $OsCl_2$, dessen Doppelsalze leicht darstellbar sind. Erhitzt man indessen ein Gemenge von Osmiumpulver und Chlorkalium stärker als gewöhnlich im Chlorstrom, so krystallisirt aus der wässerigen Lösung der geglühten Masse zuerst Kaliumosmiumchlorid und aus der röthlichen Mutterlauge etwas Kaliumosmiumsesquichlorür. Leichter und in gröfserer Menge erhält man dieses letztere Salz durch Behandlung des von Fritzsche und Struve (1) entdeckten osmanosmiums. Kali's mit Salzsäure. Man vermischt am besten eine concentrirte wässerige Lösung von Osmiumsäure mit Aetzkali und mit Ammoniak, sättigt dann wenn die rothbraune Flüssigkeit gelb geworden ist und vor der Ausscheidung des Kalisalzes mit verdünnter Salzsäure und

Osmium.

(1) Jahresber. f. 1847 u. 1848, 461.

Osmium. verdampft rasch im Wasserbad zur Trockne. Die obere Schichte des Rückstandes besteht aus Chlorkalium und Salmiak, die untere hauptsächlich aus Kaliumosmiumsesquichlorür, das durch vorsichtiges Waschen mit wenig eiskaltem Wasser rein erhalten wird. Das *Kalium-Osmiumsesquichlorür*, $3KCl, Os_2Cl_3 + 6HO$, ist im krystallisirten Zustand dunkelroth oder rothbraun, nach dem Verwittern (wo es nur $3HO$ enthält) hell rosenroth; bei 150° bis 180° wird es wasserfrei. Es löst sich mit tief kirschrother Farbe sehr leicht in Wasser und in Alkohol, aber nicht in Aether, schmeckt stark zusammenziehend und widerlich süfslich und zersetzt sich, namentlich beim Erhitzen, unter Bräunung und Abscheidung von schwarzem Oxychlorür. Kali, Ammoniak und kohlens. Kali fällen braunröthliches Sesquioxydulhydrat, welches sich in Ammoniak, aber nur theilweise in Kali (und daraus in der Siedehitze wieder fällbar) löst; salpeters. Silber giebt einen schmutzig graubraunen, in Ammoniak löslichen Niederschlag; Gerbsäure, Weingeist (unter Zusatz von Salzsäure) bewirken beim Erhitzen die Reduction zu blauem Chlorür; Schwefelwasserstoff und Schwefelammonium fällen braunschwarzes Schwefelosmium, unlöslich in Schwefelammonium. *Ammonium-Osmiumsesquichlorür*, $2NH_4Cl, Os_2Cl_3 + 3HO$, hat ähnliche Eigenschaften wie das Kaliumsalz. *Osmiumsesquioxydul* wird aus vorstehenden Salzen durch schwaches Erhitzen mit kohlens. Natron im Kohlensäurestrom als schwarzes, in Säuren unlösliches Pulver erhalten. *Osmiumsesquioxydulhydrat*, Os_2O_3, $3HO$ (?), ist schmutzig braunroth, löslich in Säuren und nicht in reine Salze überführbar. — 3) *Osmiumchlorid* und *-Oxyd*. Der beim Erhitzen von Osmium im Chlorstrom neben blauem Chlorür entstehende mennigrothe Körper ist *Osmiumchlorid*, $OsCl_2$. Es löst sich mit goldgelber Farbe in Wasser und in Alkohol und verwandelt sich rascher in der verdünnten Lösung, langsamer bei Anwesenheit von Salzsäure oder Chlormetallen, in niederfallendes schwarzes Oxyd, in Os-

miumsäure und Salzsäure. Das schon von Berzelius analysirte *Kalium-Osmiumchlorid*, $KCl, OsCl_2$, bildet braune oder mennigrothe, nur wenig in Wasser, nicht in Alkohol lösliche Octaëder. Es wird am besten durch schwaches Glühen einer Mischung von Schwefelosmium und Chlornatrium im feuchten Chlorstrom dargestellt. Die Lösung der Masse liefert durch unmittelbares Verdampfen das Natriumsalz und durch Behandlung mit Chlorkalium oder Salmiak das Kalium- oder Ammoniumsalz. Die wässerige Lösung des Kaliumsalzes wird nach einiger Zeit grünlich und beim Kochen schwarz, indem die schon oben angedeutete Zersetzung des Chlorids eintritt. Durch Kali wird die Lösung des Osmiumsalzes entfärbt und erst beim Sieden tritt ein Niederschlag von blauschwarzem Osmiumoxydhydrat ein; verdünntes Ammoniak giebt eine gelblichweiße Fällung, die unter Bildung einer ammoniakhaltigen Osmiumbase, NH_3Os, O_2, HO, braun wird. Salpeters. Silber erzeugt einen schmutzig graugrünen Niederschlag von *Silberosmiumchlorid*, $AgCl, OsCl_2$, der in Berührung mit Ammoniak mennigroth und in vielem Wasser mit gelber Farbe löslich wird, indem die sehr leicht zersetzbare Verbindung $AgCl, OsCl_2 + NH_3$ entsteht. *Ammonium-Osmiumchlorid*, $NH_4Cl, OsCl_2$, bildet sich beim Vermischen des Natriumsalzes mit Salmiak als rothbrauner Niederschlag und scheidet sich auch aus der Mutterlauge in schwarzbraunen Octaëdern ab. Es ist noch leichter zersetzbar als das Kaliumsalz und hinterläſst beim Erhitzen schwammiges Osmium. *Natrium-Osmiumchlorid*, $NaCl, OsCl_2$, krystallisirt auf die oben angegebene Weise dargestellt in zolllangen, orangefarbenen rhombischen Prismen, die sich leicht in Wasser und Weingeist lösen. — *Osmiumoxyd*, OsO_2, wird durch Erhitzen des Kaliumsalzes mit kohlens. Natron als schwarzgraues unlösliches Pulver oder aus dem nachstehend beschriebenen Hydrat in metallglänzenden, kupferrothen Stücken erhalten. *Osmiumoxydhydrat*, $OsO_2, 2HO$, entsteht beim Fällen des Kaliumsalzes mit Kali in

Osmium. der Siedehitze, oder reiner beim Vermischen einer Lösung von osmiums. Kali, KO, OsO_3 (vgl. unten), mit verdünnter Salpetersäure, wo nach der Gleichung $2\,OsO_3 = OsO_2 + OsO_4$ das Hydrat als schwarzes, etwas schleimiges Pulver niederfällt, welches beim Trocknen in Stücke von muscheligem Bruch übergeht. Es ist schwerlöslich in Salzsäure und hinterläfst beim Erhitzen unter Funkensprühen nach der Gleichung : $2\,(OsO_3, 2\,HO) = OsO_2 + OsO_4 + H_2 + 2\,HO$ wasserfreies Oxyd. Claus vermuthet, dafs noch ein anderes Osmiumoxydhydrat existire, welches entsprechend dem Ruthenoxydhydrat 5 HO enthalte, in Kali löslich sei und in der Wärme in das in Kali unlösliche schwarze Hydrat mit 3 HO übergehe. — 4) *Osmiumhypersäure* (Osmiumsäure, Berzelius). Das nach dem Vorgang von Berzelius als Osmiumsäure bezeichnete Oxyd des Osmiums, OsO_4, ist nach Claus keine Säure, sofern es weder auf Pflanzenfarben reagirt, noch Salze bildet. Er verwandelt auf Grund des nachstehenden Verhaltens den Namen der bisherigen Osmiumsäure, OsO_4, in Osmiumhypersäure und den der osmigen Säure, OsO_3, in Osmiumsäure. Aus einer Lösung in starker Kalilauge läfst sich der gröfste Theil der Osmiumhypersäure abdestilliren, während ein anderer Theil in Sauerstoff und osmiums. Kali, KO, OsO_3, zerfällt; beim Sieden zerlegt sich letzteres schliefslich in Osmiumhypersäure, Osmiumoxyd und freies Kali. Leitet man zu in concentrirter Kalilauge suspendirtem Osmiumoxydhydrat Chlorgas, so destillirt schon bei 60° Osmiumhypersäure über, ganz so wie auch die Ruthenhypersäure sich bildet. Mit festem Aetzkali erwärmt sich eine nicht zu verdünnte Lösung von Osmiumhypersäure, indem ohne bemerkbare Sauerstoffentwickelung eine blutrothe Flüssigkeit entsteht, die schliefslich nur osmiums. Kali, KO, OsO_3, enthält, sofern nun beim Uebersättigen mit verdünnter Salpetersäure schwarzes Osmiumoxydhydrat ausgefällt wird. Die Osmiumhypersäure ist ein kräftiges Oxydationsmittel; sie entfärbt Indiglösung, scheidet Jod aus Jodkalium ab, ver-

wandelt Alkohol in Aldehyd und Essigsäure, sowie die Kohlenhydrate in Oxalsäure und Kohlensäure. Mit Ammoniak zerfällt sie nach der Gleichung $3\,OsO_4 + 2\,NH_3 = 3\,OsO_2 + N_2 + 6\,HO$; bei einem Ueberschufs von Ammoniak bildet das Osmiumoxyd mit diesem eine Base: $3\,OsO_4 + 5\,NH_3 = 3\,(NH_3, OsO_2) + N_2 + 6\,HO$; ist zugleich Kali vorhanden, so entsteht osman-osmiums. Kali: $6\,OsO_4 + 4\,NH_3 + 3\,KO = 3\,(NOs_2O_4, KO) + N + 12\,HO$. Zur Darstellung der Osmiumhypersäure unterwirft man am besten das bei der Behandlung des aufgeschlossenen Osmium-Iridiums mit Königswasser gewonnene Destillat einer abermaligen Destillation bei guter Abkühlung, übersättigt das zuerst übergehende Drittel mit Kali und destillirt nochmals ein Drittel ab. Die Vorlage enthält dann reine Osmiumhypersäure, theils als concentrirte Lösung, theils in schönen grofsen Krystallen. Für die oben erwähnte Umwandlung des osman-osmiums. Kali's in Kalium-Osmiumsesquichlorür giebt Claus die Gleichung: $NOs_2O_4, KO + 2\,KCl + 9\,HCl = 3\,KCl, Os_2Cl_3 + NH_4Cl + 4\,HO + 4\,Cl$. Durch die Anwesenheit von Salmiak wird die andernfalls durch das frei werdende Chlor bedingte Umwandlung eines Theils des Sesquichlorürs in Chlorid und Osmiumhypersäure verhindert. Löst man zur Darstellung des osman-osmiums. Kali's ein Stück Aetzkali in *sehr verdünnter* Osmiumhypersäure auf, so erhält man beim raschen Verdampfen mit $^1/_2$ Vol. Ammoniak das citronengelbe Salz ohne alle Nebenproducte. — 5) *Osmiumbasen.* Die Oxyde des Osmiums bilden, wie die der übrigen Platinmetalle, Verbindungen, deren basische Eigenschaften von dem Sauerstoffgehalt abhängig sind. *Osmiomonammiakoxyd*, NH_3OsO_2, HO (identisch mit dem Osmiumsesquioxydammoniak von Berzelius), bildet sich bei der Einwirkung von überschüssigem Ammoniak auf Kalium- oder Ammonium-Osmiumchlorid und wird am leichtesten durch Erwärmen von Ammoniak mit dem gleichen Volum wässeriger Osmiumhypersäure erhalten (vgl. oben). Es ist ein

Osmium. braunschwarzes geschmackloses Pulver, welches beim Erhitzen unter Funkensprühen verpufft, sich in Aetzkali, weniger in Ammoniak und auch, wiewohl langsam, in Säuren löst. Die kalische Lösung entwickelt beim Sieden Ammoniak und läfst (ammoniakhaltiges) Oxydhydrat fallen; die Lösungen in Säuren sind rothbraun, hinterlassen beim Verdampfen unkrystallisirbares basisches, nur theilweise in Wasser lösliches Salz und geben mit Kali oder Ammoniak einen Niederschlag, der aus der unveränderten Base besteht. Die beim Verdampfen der salzs. Lösung bleibende Chlorverbindung von der wahrscheinlichen Formel $NH_3OsCl_2 + xHO$ ist eine braunschwarze spröde, in Wasser nur unvollständig lösliche Masse. Bezüglich des von Fremy (1) dargestellten Osmiamid-Chlorammoniums, NH_2OsO_2, NH_4Cl, theilt Claus die schon von Gibbs und Genth (2) ausgesprochene Ansicht, dafs dasselbe als *Osmiobiammiakchlorür*, $2 NH_3Os$, Cl, 2 HO, zu betrachten sei, sofern seine Eigenschaften denen der entsprechenden Ruthenverbindung (3) sehr nahe stehen. Durch Behandlung mit schwefels. Silberoxyd entsteht aus dieser Chlorverbindung ein schwefels. Salz und aus diesem durch Barytwasser eine äufserst leicht zersetzbare Lösung einer Base, welche Claus für eine Osmiumoxydulbase hält.

(1) Ann. ch. phys. [3] XII, 521; Berzelius' Jahresber. XXV, 208. — (2) Jahresber. f. 1858, 214. — (3) Jahresber. f. 1854, 369; f. 1855, 463; f. 1861, 320.

Organische Chemie.

Allgemeines. Beziehungen der physikalischen Eigenschaften zur rationellen Formel.

Gegenüber anderen Betrachtungsweisen hatte H. Kopp schon früher (1) die Ansicht ausgesprochen, dafs für jede chemische Verbindung im Ruhezustande nur eine einzige rationelle Formel und folglich auch nur die Beziehung auf einen Typus zulässig erscheine. Er hatte darauf hingewiesen, dafs die Beobachtung der physikalischen Eigenschaften, insbesondere des specifischen Volums, Anhaltspunkte bieten könne, um über den Typus, welchem eine Verbindung zuzuzählen ist, zu entscheiden. — Seine Untersuchungen (2) über die spec. Volume flüssiger Verbindungen hatten, zunächst für stickstoffhaltige Substanzen, ergeben, dafs das spec. Volum nicht lediglich von der empirischen, sondern von der rationellen Zusammensetzung abhängig ist, insofern Verbindungen, welche demselben Typus zugehören, bei gleicher empirischer Formel, oder wenn die empirische Formel eine Vertretung von Kohlenstoff in der einen Verbindung durch Wasserstoff in der anderen andeutet, gleiches spec. Volum haben, während diefs bei verschiedenen Typen zugehörigen Verbindungen, deren empirische Formeln übrigens in denselben Beziehungen zu einander stehen, nicht stattfindet. Für stickstoff-

(1) Jahresber. f. 1856, 428. — (2) Jahresber. f. 1854, 21; f. 1855, 18; f. 1856, 22.

Beziehungen der physikalischen Eigenschaften zur rationellen Formel.

freie Verbindungen von den Typen Wasserstoff und Wasser war jedoch, aus Mangel an hierzu geeigneten isomeren Substanzen von kleinem spec. Volum, wie entscheidende Bestimmungen sie erfordern, der Beweis nicht geführt worden. — Durch eine neuere (1), auf Aldehyd und Aethylenoxyd bezügliche Mittheilung desselben Forschers, ist diese Lücke jetzt ausgefüllt. Findet in der Constitution dieser beiden Verbindungen der durch die Formeln $\left.\begin{matrix}Є_2H_3Θ\\H\end{matrix}\right\}$ und $Є_2H_4\}Θ$ ausgedrückte Unterschied statt, so können dieselben, nach den früher (2) für das spec. Volum des in Radicalen enthaltenen und des typischen Sauerstoffs bestimmten verschiedenen Werthen, obschon isomer, doch nicht gleiches Atomvolum und folglich (wegen des gleichen Moleculargewichtes) auch nicht gleiches spec. Gew. haben. Das spec. Volum des Aldehyds berechnet sich für $0^0 = 54{,}3$; das des Aethylenoxyds = 50,6, unter der zulässigen Voraussetzung, dafs die Zusammenziehung des Aethylenoxyds und des Aldehyds von ihren Siedepunkten an für gleiche Temperaturerniedrigungen gleich ist; es folgt hieraus für das Aldehyd das spec. Gew. $= \frac{44}{54{,}3} = 0{,}810$; das des Aethylenoxyds $= \frac{44}{50{,}6} = 0{,}870$. Nach Bestimmungen von Wurtz, welche Kopp mittheilt, hat sich diese vorausgesehene Verschiedenheit in der That ergeben. Wurtz fand das spec. Gew. des Aldehyds für $0^0 = 0{,}807$; das des Aethylenoxyds in zwei Versuchen = 0,895 und 0,898. — Kopp hebt im Anschlufs hieran nochmals hervor, dafs die Vergleichung der spec. Volume, wenn derselben auch kein ausschliefsliches Stimmrecht zukomme, doch dazu beitragen kann, den Typus festzustellen, welchem eine Verbindung zuzurechnen ist.

(1) Compt. rend. LVII, 288; Ann. Ch. Pharm. CXXVIII, 193; Bull. soc. chim. V, 548. — (2) Jahresber. f. 1855, 21.

A. Butlerow (1) hat in einer längeren, im Auszug nicht wohl wieder zu gebenden Abhandlung Betrachtungen angestellt über die namentlich von Kekulé und Kolbe versuchten verschiedenen Erklärungsweisen einiger Fälle von Isomerie. Auch bezüglich einer von L. Carius (2) ausgesprochenen Ansicht über die Ursache der Homologie und der Bemerkungen dazu von E. Erlenmeyer (3) verweisen wir auf die Abhandlungen. Isomerie organischer Verbindungen.

J. G. Gentele (4) hat, anschliefsend an Seine in früheren Jahresberichten erwähnten Mittheilungen, die von Ihm gehegten Ansichten über die Constitution von organischen Säuren, von Alkoholen, Aldehyden und Kohlenwasserstoffen entwickelt. Wir müssen auch hier wieder auf die Abhandlung verweisen. Constitution organischer Verbindungen.

Schlagdenhauffen (5) hat das Verhalten einer Anzahl von Cyanverbindungen gegen den electrischen Strom mit besonderer Rücksicht auf die zuletzt auftretenden Producte untersucht. Verdünnte *Blausäure* wird kaum durch den Strom zersetzt; concentrirte oder mit einem Tropfen Schwefelsäure versetzte Säure zerfällt dagegen in Kohlensäure und in Ammoniak. Ameisensäure bildet sich nicht dabei. *Cyankalium* liefert ebenfalls Kohlensäure und Ammoniak neben ätzendem Kali; cyans. Kali ist nicht nachweisbar. Gegen Ende des Versuchs scheidet sich wenig einer braunen Substanz am negativen Pol ab. *Ferrocyankalium* geht zuerst in Ferridcyankalium über ($4\,FeCy_3K_2 + O_2 = 2\,Fe_2Cy_6K_3 + 2\,KO$) und dieses zerfällt sodann Cyanverbindungen. Zersetzung von Cyanverbindungen durch Electricität.

(1) Zeitschr. Chem. Pharm. 1863, 500; Chem. Centr. 1864, 385; Bull. soc. chim. VI, 100. — (2) Zeitschr. Chem. Pharm. 1863, 625. — (3) Ebendas. 1863, 627. — (4) J. pr. Chem. LXXXVIII, 15, 87, 399; LXXXIX, 362. — (5) J. pharm. [3] XLIV, 100.

Zersetzung von Cyanverbindungen durch Electricität.

in Ferrocyankalium, Berlinerblau, Cyankalium und Cyan. Aus dem Berlinerblau entsteht bei weiterer Einwirkung des Stroms unter Mitwirkung des Wassers Blausäure, Eisenoxyd und Wasserstoff; aus dem Cyan Ammoniak, Kohlensäure und Blausäure. *Nitroprussidnatrium* setzt (in 2procentiger Lösung) bei der Einwirkung eines Stroms von 8 Elementen am positiven Pol zuerst Berlinerblau ab (wahrscheinlich unter gleichzeitiger Bildung einer Ferrocyanverbindung); die sich entwickelnden Gase (Wasserstoff, Sauerstoff und Kohlensäure) enthalten kein Stickoxyd, sofern dieses in Ammoniak übergeht. *Kobaltidcyankalium* verhält sich analog dem Ferridcyankalium; die stark alkalisch werdende Lösung setzt zuerst einen dem Berlinerblau entsprechenden rosenrothen Niederschlag und später erst blaues und schwarzes Kobaltoxyd ab. Eine Lösung von *Berlinerblau* in Oxalsäure entwickelt bei Anwendung von 15 Elementen zuerst viel Gas (Wasserstoff, Sauerstoff und Kohlensäure) und zerfällt dann sehr langsam in Eisenoxyd und Blausäure, wenn die Oxalsäure von Zeit zu Zeit erneuert wird. Lösliches Berlinerblau zeigt unter denselben Umständen ein ähnliches Verhalten. *Cyans. Kali* wird durch 12 Elemente leicht zersetzt unter Bildung von Kohlensäure, Ammoniak und ätzendem Kali. *Cyanurs. Kali* und *Harnstoff* verhalten sich ganz analog. *Cyans. Aethyl* zerfällt in concentrirter wässeriger Lösung in Kohlensäure, Ammoniak, Aldehyd und Essigsäure; *Schwefelcyankalium* und *Schwefelcyanäthyl* in Schwefelsäure, schweflige Säure, Blausäure und Schwefel; *Thiosinnamin* in dieselben Producte, aber statt des Schwefels setzt sich am negativen Pol eine gelbliche schwefelhaltige organische Verbindung ab.

Blausäure.

Bussy und Buignet (1) schliefsen aus vergleichenden Versuchen über die Haltbarkeit der medicinischen,

(1) J. pharm. [3] XLIV, 465; Bull. soc. chim. VI, 274.

nach verschiedenen Methoden bereiteten Blausäure, dafs die mittelst Blutlaugensalz und Schwefelsäure gewonnene Säure sich etwas länger unzersetzt halte, als die mit Cyanquecksilber und Salzsäure nach Gay-Lussac dargestellte. Im Lichte trete aber stets nach einer gewissen Zeit die Zersetzung oder eine Neigung zur Zersetzbarkeit ein, welche dann auch im Dunkeln ihren weiteren Verlauf nehme. In einer weiteren Mittheilung (1) zeigen Sie, dafs die Verwandtschaft des Quecksilberchlorids zur Blausäure die Ursache ist, warum man bei der Bereitung der wasserfreien Säure nach Gay-Lussac's Verfahren etwa $^1/_3$ weniger erhält, als die Theorie verlangt. Setzt man aber dem Cyanquecksilber 1 Aeq. Salmiak zu, so läfst sich mit Leichtigkeit fast die ganze theoretische Menge der Blausäure aus dem Cyanquecksilber durch Salzsäure entwickeln. Blausäure.

Blausäure zerfällt, wie H. Sainte-Claire Deville und Troost (2) beobachtet haben, beim Durchgang durch eine dunkelroth glühende Porcellanröhre unter Abscheidung von etwas Kohle in ein Gemenge von Cyan, Wasserstoff und wenig Stickstoff; die Menge des letzteren nimmt mit steigender Temperatur zu.

C. D. Braun (3) hat das Verhalten des Ferrocyankaliums gegen Chromsäure untersucht. Eine Lösung des ersteren färbt sich auf Zusatz von concentrirtem wässerigem zweifach-chroms. Kali dunkelkaffeebraun, reagirt dann alkalisch und enthält neben Ferridcyankalium und neutralem chroms. Kali eine annähernd der Formel Cr_2O_3, $4 CrO_3 + 12 HO$ entsprechende Verbindung von Chromoxyd mit Chromsäure, welche (jedoch nicht frei von Eisen und von etwas wechselnder Zusammensetzung) durch Verdampfen, Lösen des zähen harzartigen Rückstands in Ferrocyankalium.

(1) J. pharm. [3] XLV, 289. — (2) In der S. 27 angef. Abhandl. — (3) J. pr. Chem. XC, 356; Chem. Centr. 1864, 489; Bull. soc. chim. VI, 182.

Ferrocyankalium. heifsem Wasser, nochmaliges Verdampfen und Behandeln mit kaltem Wasser abgeschieden werden kann. Die Verbindung ist dunkelschwarz, von muscheligem Bruch und braungelbem Pulver; sie wird durch längere Behandlung mit heifsem Wasser, leichter durch Kalilauge, in sich lösende Chromsäure und zurückbleibendes Chromoxyd zerlegt; Salzsäure entwickelt damit Chlor. Das spec. Gew. ist = 1,907 bei 17°,5. Das chroms. Chromoxyd bildet sich auch durch Behandlung von Ferrocyankalium oder Ferrocyanwasserstoff mit freier Chromsäure, oder von Ferrocyanwasserstoff mit neutralem und saurem chroms. Kali. Ein Gemisch von Ferrocyankalium und neutralem chroms. Kali giebt mit Eisenchlorid einen blauen Niederschlag; während in einer Mischung von neutralem chroms. Kali und Ferridcyankalium Eisenchlorür eine braune, aus Chromoxyd, Eisenoxyd und Chromsäure bestehende Fällung erzeugt. In der angesäuerten Lösung des chroms. Salzes und Ferrocyankalium erzeugen Eisenoxydsalze kein Berlinerblau, woraus sich ergiebt, dafs in einer Eisen und freie Chromsäure enthaltenden Flüssigkeit weder durch Ferridcyankalium Eisenoxydul, noch durch Ferrocyankalium Eisenoxyd nachgewiesen werden kann. Schwefelcyankalium ist in diesem Fall allein anwendbar.

Ferridcyanwasserstoff. Vermischt man, nach A. Schafarik (1), eine kalt gesättigte wässerige Lösung von Ferridcyankalium nach und nach mit 2 bis 3 Vol. rauchender Salzsäure, so scheiden sich nach einiger Zeit braungrüne, dünne, lebhaft glänzende Krystallnadeln ab, welche aus reiner *Ferridcyanwasserstoffsäure* bestehen. Nach dem Abgiefsen der überstehenden Flüssigkeit bringt man die Säure auf einem Ziegelstein über Aetzkalk in den Exsiccator, bis der Geruch nach Salzsäure verschwunden ist. Sie ist leichtlös-

(1) Wien. Acad. Ber. XLVII (2. Abth.), 262; J. pr. Chem. XC, 18; Zeitschr. Chem. Pharm. 1863, 407; Dingl. pol. J. CLXIX, 347; Chem. Centr. 1863, 592; Bull. soc. chim. VI, 31.

lich in Wasser und in Alkohol, unlöslich in Aether und färbt sich, etwas rascher in wässeriger Lösung, bläulich unter Entwickelung von Blausäure. — Bei der Bereitung des *Nitroprussidnatriums* verdampft Schafarik das mit kohlens. Natron gesättigte Product der Einwirkung von Salpetersäure auf Blutlaugensalz bis zur beginnenden Krystallisation und vermischt es dann mit 3 bis 4 Vol. 80 procentigen Alkohols. Salpeter und Blutlaugensalz werden hierbei nach mehrstündigem Stehen fast vollständig abgeschieden und das Filtrat liefert fast bis zum letzten Tropfen reines Nitroprussidnatrium. Nitroprussid-natrium.

Z. Roussin (1) empfiehlt die im Lichte unter Abscheidung von Berlinerblau erfolgende Zersetzung des Nitroprussidnatriums als ein Mittel, die Intensität des Lichtes zu messen. Die Menge des Berlinerblaus, welches sich auf einem mit Nitroprussidnatrium getränkten und im Dunkeln getrockneten Papierstreifen erzeuge, stehe in einem einfachen Verhältnifs zur Intensität des Lichtes und zur bestrahlten Fläche. Eine auf 1 Th. Nitroprussidnatrium und 1 Th. trockenes Eisenchlorid 5 Th. Wasser enthaltende, im Dunkeln selbst bei 100° unveränderliche, im Sonnenlicht aber schon nach einigen Minuten reichlich Berlinerblau abscheidende Lösung sei hierzu geeigneter, als die nur langsam sich zersetzende des reinen Salzes. Die Menge des gebildeten Berlinerblaus lasse sich bestimmen durch Wägung des abfiltrirten Niederschlags, oder aus der Gewichtszunahme des nach der Bestrahlung ausgewaschenen und wieder getrockneten Papierstreifens, oder endlich aus der Differenz der spec. Gew. der Lösung vor und nach der Bestrahlung.

Erhitzt man, nach H. Hübner u. G. Wehrhane (2), Cyan-phosphor.

(1) J. pharm. [3] XLIV, 460; Rép. chim. appliquée V, 478; Sill. Am. J. [2] XXXVII, 408. — (2) Ann. Ch. Pharm. CXXVIII, 254; Götting. Nachrichten 1863, 189; Chem. Centr. 1864, 189; Bull. soc. chim. VI, 278; Sill. Am. J. [2] XXXVII, 269.

trockenes Cyansilber mit einer Lösung von 1 Mol. Phosphorchlorür in trockenem Chloroform mehrere Stunden in zugeschmolzenen Röhren auf 120 bis 140° und alsdann, nach dem Verdunsten des Chloroforms, im Oelbad auf 160 bis 190° im Kohlensäurestrom, so setzt sich in dem etwas aufwärts gerichteten Retortenhals *Cyanphosphor*, PCy_3, in zolllangen weifsen Nadeln oder sechsflächigen Tafeln ab. Derselbe entzündet sich bei gelindem Erwärmen und verbrennt mit hellem Licht; er ist schmelzbar und verflüchtigt sich etwa bei 190°. Durch Wasser, wässerige Alkalien oder Säuren wird die Verbindung, analog wie die Chloride des Phosphors, unter Bildung von phosphoriger Säure und Blausäure zersetzt.

Cyanharnstoff und Dicyansäure.

Nach Th. Poensgen (1) setzt sich Harnstoff beim Erhitzen mit Jodcyan entsprechend der Gleichung :



$$N_2\begin{cases}C_2O_2\\H_4\end{cases} + JC_2N = N_3\begin{cases}C_2O_2\\C_2N, H_3\end{cases} + HJ$$

in Cyanharnstoff (Cyancarbamid) und Jodwasserstoff um, in welchem Verhältnifs die beiden Körper auch angewendet werden. Zur Darstellung des Cyanharnstoffs erhitzt man 30 Th. Harnstoff mit 70 Th. Jodcyan (erhalten durch Einwirkung von concentrirtem wässerigem Cyankalium auf Jod bis zum Verschwinden des letzteren, Ausziehen mit Aether und Verdunsten der Lösung) zwei Tage auf 140 bis 150°, behandelt dann die Masse mit warmem Wasser und entfernt das ausgeschiedene Jod mit schwefliger Säure. Der (nur etwa 1/6 des Harnstoffs betragende) *Cyanharnstoff*, $C_4H_3N_3O_2$, ist ein amorphes, hellgelbes, in Wasser fast unlösliches, in concentrirten Säuren und Alkalien leicht lösliches Pulver, welches durch Säuren auch beim Kochen nicht zersetzt wird, mit Alkalien aber in der Wärme in Kohlensäure und Ammoniak zerfällt. Beim Erhitzen mit

(1) Ann. Ch. Pharm. CXXVIII, 339; im Ausz. Zeitschr. Chem. Pharm. 1864, 170; Bull. soc. chim. VI, 275; Ann. ch. phys. [4] I, 486.

Barythydrat und etwas Wasser auf 130° entsteht, neben Ammoniak und kohlens. Baryt, ein Barytsalz von der Formel $C_4N_2HBaO_4 + HO$. — Behandelt man den in warmem Wasser suspendirten Cyanharnstoff mit salpetriger Säure, so bildet sich nach der Gleichung : $2C_4H_3N_3O_2 + N_2O_6 = 2C_4H_2N_2O_4 + 2HO + N_4$ eine mit der Cyansäure polymere Säure, die *Dicyansäure*. Sie krystallisirt nach dem Verjagen der Salpetersäure aus heifsem Wasser in meist hellgelben, harten monoklinometrischen Prismen, bei welchen nach Carius $\infty P : \infty P$ im klinodiagonalen Hauptschnitt 79°36′, im orthodiagonalen 100°10′; $0P : \infty P$ vorn 103°30′, der schiefe Axenwinkel = 68°20′ und das Verhältnifs der Orthodiagonale zur Klinodiagonale = 0,772 : 1 ist. Die krystallisirte Säure entspricht der Formel $\left.\begin{matrix}C_4N_2\\H_2\end{matrix}\right\}O_4 + 3HO$; sie verwittert sehr schnell, löst sich schwer in kaltem, leichter in heifsem Wasser und verliert auch beim Kochen unter Wasser das Krystallwasser. Aus Salpetersäure krystallisirt sie unverändert in langen Säulen, aus Salzsäure in grünen, glänzenden, nicht näher untersuchten Flittern. Beim Kochen mit Alkalien zerfällt sie in Kohlensäure und Ammoniak; beim Erhitzen verwandelt sie sich bei derselben Temperatur wie die Cyanursäure in Cyansäure. Die Salze der Dicyansäure sind theils neutral, theils sauer; die der Alkalien sind leicht in Wasser löslich, das leicht zersetzbare Ammoniaksalz ist krystallinisch. Das *Barytsalz*, $C_4N_2HBaO_4 + HO$, scheidet sich beim Vermischen des Ammoniaksalzes mit Barytwasser in monoklinometrischen Blättchen aus; dasselbe Salz entsteht auch (wie oben erwähnt) beim Erhitzen von Cyanharnstoff mit Barythydrat. Das *saure* und das *neutrale Silbersalz*, $C_4N_2HAgO_4$ und $C_4N_2Ag_2O_4$, sind weifse amorphe, in Wasser unlösliche Niederschläge. Durch Einwirkung von Jodäthyl entsteht aus dem neutralen Silbersalz ein dickflüssiger, eigenthümlich riechender Aether.

Cyanharnstoff und Dicyansäure.

Schwefelcyanverbindungen.

A. Froehde (1) hat das Verhalten des unterschwefligs. Natrons gegen Cyanverbindungen in höherer Temperatur untersucht. Beim Zusammenschmelzen von Cyankalium mit unterschwefligs. Natron tritt erst nach der Entwässerung des letzteren Einwirkung ein. Die Masse bräunt sich, indem der gröfsere Theil des Cyans nach der Gleichung: $2 KCy + 4 (NaO, S_2O_2) = 2 NaCyS_2 + 2 (KO, SO_3) + NaO, SO_3 + NaS$ in Schwefelcyannatrium übergeht. Da sich anfangs etwas Cyan, zuletzt auch Schwefel verflüchtigt, so erhält man nie die ganze Menge des Cyans als Schwefelcyannatrium; bei zu starkem Erhitzen kann ein Theil des letzteren zerfallen, bei zu schwachem Erhitzen unterschwefligs. Natron unzersetzt bleiben. Ferrocyankalium bildet beim Schmelzen mit entwässertem unterschwefligs. Natron, annähernd nach der Gleichung: $2 FeCy_3K_2 + 12 (NaO, S_2O_2) = 6 NaCyS_2 + 4 (KO, SO_3) + 5 (NaO, SO_3) + NaS + 2 FeS$, eine schwarze Masse, welche neben Schwefelcyannatrium schwefelsaure Salze, Schwefelnatrium und Schwefeleisen enthält. Bei zu hoher Temperatur zersetzt sich das Schwefelcyannatrium, bei Ueberschufs von unterschwefligs. Natron entweicht Schwefel und bei unzureichender Menge entwickelt sich (aus entstandener Cyansäure) Kohlensäure. Ferridcyankalium geht beim Erhitzen mit wasserhaltigem unterschwefligs. Natron unter Ausscheidung von Schwefel und Entwickelung von schwefliger Säure in Ferrocyanalkalimetall über, welches erst nach dem Entwässern in Schwefeleisen und Schwefelcyanmetall zerlegt wird. Berlinerblau, Cyansilber, Ferrocyansilber und Ferrocyankupfer werden durch schmelzendes unterschwefligs. Natron in analoger Weise zersetzt. Zur Darstellung von Schwefelcyannatrium empfiehlt Froehde, 1 Th. Blutlaugensalz mit 3,5 Th. entwässertem

(1) Pogg. Ann. CXIX, 317; Chem. Centr. 1863, 698; Dingl. pol. J. CLXX, 116; im Ausz. Bull. soc. chim. VI, 26; Chem. News VIII, 111, 187.

unterschwefligs. Natron in einer Porcellanschale bis zur Zersetzung der unterschwefligen Säure zu erhitzen und das gebildete Salz in heifsem Alkohol oder Wasser zu lösen. Zur Gewinnung von Schwefelcyankalium seien auf 1 Th. entwässertes Blutlaugensalz 3 Th. entwässertes unterschwefligs. Kali anzuwenden.

A. Reinecke (1) hat die Angabe von Morland (2) über die Existenz einer Chromschwefelcyan-Ammoniumbase von der Formel $Cr_2(C_2NS_2)_3$, $2\,NH_4O$ einer näheren Prüfung unterworfen und gefunden, dafs beim Zusammenschmelzen von Schwefelcyanammonium mit zweifach-chroms. Kali ein Körper entsteht, der mit der Formel $4\,(C_2NS_2)$, $N_2(Cr_2H_6)$, H, NH_4 die Elemente von 4 Aeq. Schwefelcyan, 3 Aeq. Ammonium und 1 Aeq. Wasserstoff enthält; in 2 Aeq. Ammonium sind 3 H durch Cr_2 vertreten, das dritte Aeq. Ammonium ist durch Metalle ersetzbar. Zur Darstellung dieser Verbindung trägt man in schmelzendes Schwefelcyanammonium unter Umrühren so lange gepulvertes zweifach-chroms. Kali in kleinen Portionen ein, bis die Masse fest geworden ist. Unter starkem Schäumen entweicht dabei Ammoniak. Man behandelt das Product mit heifsem Wasser und bringt in die rubinrothe, von einer amorphen Substanz abfiltrirte Lösung Stücke von Salmiak, wo sich die Verbindung $4\,(C_2NS_2)$, $N_2(Cr_2H_6)$, H, NH_4 in kleinen glänzenden Schuppen ausscheidet. Dieselbe ist mit rubinrother Farbe in Wasser, Weingeist und Aether löslich und krystallisirt aus Wasser in kleinen Granaten ähnlichen Rhombendodekaëdern. Das Salz zerfällt erst über 120°, beim Glühen bleibt Schwefelchrom und beim Erwärmen mit Wasser entsteht Schwefelcyanammonium, Schwefelcyanchrom und Chromoxyd; mit verdünnten Säuren und Alkalien erfolgt die Zersetzung sehr leicht, mit letzteren

Chromschwefelcyanverbindungen.

(1) Ann. Ch. Pharm. CXXVI, 113; im Ausz. Zeitschr. Chem. Pharm. 1863, 271; Chem. Centr. 1863, 826; J. pr. Chem. XC, 218; Bull. soc. chim. V, 404. — (2) Jahresber. f. 1860, 162.

Chromschwefelcyanverbindungen.

nach der Gleichung : 4 (C_2NS_2), $N_8Cr_2H_{16}$ + 4 KO = 4 C_2NKS_2 + 3 NH_3 + Cr_2O_3 + HO. Für die Bildung des Ammoniumsalzes giebt Reinecke die Gleichung : 4 [$C_2N(NH_4)S_2$] + Cr_2O_3 = 4 (C_2NS_2), $N_2Cr_2H_{10}$ + NH_3 + 3 HO. — Das *Kaliumsalz*, 4 (C_2NS_2), $N_2(Cr_2H_5)$, H, K (bei 100°), erhält man durch Behandlung des mit Salmiak gefällten Ammoniumsalzes mit concentrirter Kalilauge und Umkrystallisiren der ausgeschiedenen Krystalle aus heifsem Wasser. Es löst sich in Wasser, Weingeist und Aether mit tief rubinrother Farbe, krystallisirt in rubinrothen Blättchen oder Hexaëdern und zersetzt sich beim Kochen mit Wasser, Säuren und Alkalien ähnlich wie das Ammoniumsalz. Das eben so dargestellte *Natriumsalz*, 4 (C_2NS_2), $N_2(Cr_2H_5)$, HNa, bildet fettglänzende Schuppen. Das durch Fällung mit Quecksilberchlorid als flockiger, rosenrother Niederschlag entstehende *Quecksilbersalz*, 4 (C_2NS_2), $N_2(Cr_2H_5)$HHg, ist in Wasser und verdünnten Säuren unlöslich, serfällt über 150° in Schwefelquecksilber und Schwefelchrom und mit Kalilauge gekocht in Ammoniak, Schwefelcyankalium, Quecksilberoxyd und Chromoxyd. Das *Kupfersalz*, 4 (C_2NS_2), $N_2(Cr_2H_5)HCu_2$, entsteht beim Fällen des Ammoniumsalzes mit schwefliger Säure und Kupfervitriol als feinpulveriger gelber Niederschlag, der sich beim Erhitzen und gegen Kali ähnlich wie das Quecksilbersalz verhält. Mit salpeters. Silber giebt die Lösung des Ammoniumsalzes einen rosenrothen, in Wasser und verdünnten Säuren ganz unlöslichen, mit Bleisalzen einen gelblichrothen, in kochendem Wasser löslichen Niederschlag von unbestimmter Zusammensetzung. Durch Zersetzung des in Wasser vertheilten Quecksilbersalzes mit Schwefelwasserstoff erhält man die freie Säure als tiefrothe, beim Kochen zersetzbare Lösung, die bei niedriger Temperatur zu einer rothen amorphen Masse eintrocknet. Die Lösung reagirt sauer, zersetzt kohlens. Salze und färbt sich mit Eisenchlorid noch dunkler roth.

Säuren und dahin Gehöriges. Synthese organischer Säuren.

A. R. Catton (1) macht folgende vorläufige Angaben über synthetische Bildung organischer Säuren. Die wünschenswerthen quantitativen Belege für diese Entdeckungen liegen noch nicht vor. Leitet man unter gleichzeitigem Eintragen von Natrium Kohlensäure in eine Mischung von 9 Th. Alkohol und 1 Th. Wasser, so scheidet sich unter lebhafter Einwirkung äthylkohlens. Natron ab und das neutrale, anfangs klebrige Filtrat hinterläfst beim Verdampfen Milchsäureanhydrid; Kalkmilch erzeugt damit milchs. Kalk. Aus Holzgeist soll in analoger Weise Glycolsäure, aus Fuselöl Leucinsäure, ferner bei gleichzeitiger und längerer Einwirkung von Kohlensäure und Natriumamalgam aus absolutem Alkohol Propionsäure, aus Fuselöl Capronsäure, aus Wasser Ameisensäure, aus Ameisensäure Oxalsäure, aus Oxalsäure Malonsäure und aus Milchsäure Aepfelsäure entstehen. Beim Vermischen von Natriumalkoholat mit Ameisensäurehydrat bilde sich ebenfalls Propionsäure.

Hyperoxyde von Säureradicalen.

B. C. Brodie (2) hat im Anschlufs an Seine früheren Untersuchungen (3) weitere Mittheilungen über die Hyperoxyde der Radicale organischer Säuren veröffentlicht. Zur Darstellung von *Benzoylhyperoxyd*, $C_{28}H_{10}O_8$, vermischt man zwischen Fliefspapier (zur Entfernung des anhängenden Wassers) geprefstes Baryumhyperoxydhydrat (4) nach und nach in einem Mörser mit der äqui-

(1) Chem. News VIII, 26, 161; Zeitschr. Chem. Pharm. 1863, 552; Chem. Centr. 1864, 369. — (2) Pogg. Ann. CXXI, 372; im Ausz. Lond. R. Soc. Proc. XII, 655; Phil. Mag. [4] XXVII, 469; Ann. ch. phys. [3] LXIX, 503; Bull. soc. chim. VI, 44; Ann. Ch. Pharm. CXXIX, 282. — (3) Jahresber. f. 1858, 241. — (4) Das durch Ueberleiten von Sauerstoff über erhitztem Baryt bereitete Baryumhyperoxyd ist nach Brodie für obige Zwecke nicht verwendbar, sofern es stets viel Aetzbaryt enthält. 100 Th. Baryt nehmen dabei (statt 10,4 Th.) kaum mehr als 6 Th. Sauerstoff auf. Auch beim Eintragen einer innigen Mischung von gepulvertem Baryt mit 1/2 bis 1 Th. chlors. Kali in einen dunkelroth glühenden Tiegel wird nie mehr Sauerstoff aufgenommen (auf

Hyperoxyde von Säureradicalen.

valenten Menge Chlorbenzoyl, bringt die nach einigen Stunden mit Wasser versetzte Mischung auf ein Filter, behandelt sie nach dem Auswaschen des Chlorbaryums mit verdünntem kohlens. Natron zur Entfernung der Benzoësäure und krystallisirt das unter der Luftpumpe getrocknete Product mehrmals aus Schwefelkohlenstoff (der nicht über 35° erhitzt werden darf) um. Man erhält so etwa 88 pC. des angewendeten Chlorbenzoyls an rohem Hyperoxyd. Ueberschufs an Wasser vermindert die Ausbeute; gleichwohl ist die Anwendung von Baryumhyperoxydhydrat wesentlich, da wasserfreies Baryumhyperoxyd auf in Aether gelöstes Chlorbenzoyl oder Benzoësäureanhydrid auch bei 100° ohne Einwirkung ist. Bei einem Ueberschufs von Baryumhyperoxyd wird die Ausbeute ebenfalls geringer, sofern dieses bei Gegenwart von Wasser mit dem Benzoylhyperoxyd nach der Gleichung $2\,C_{14}H_5O_2, O_4 + Ba_2O_4 = 2\,C_{14}H_5BaO_4 + O_4$ in benzoës. Baryt und Sauerstoff zerfällt. Das Benzoylhyperoxyd läfst sich in prachtvollen Krystallen von $^3/_4$ Zoll Durchmesser erhalten, deren Form von W. H. Miller (1) näher bestimmt worden ist. Sie gehören dem rhombischen System

100 Th. Baryt 5,2 Th.), als zur Bildung eines Baryumsesquioxyds erforderlich wäre. Mit Kalk oder Strontian entsteht unter denselben Umständen kein Product, aus welchem eine Spur Wasserstoffhyperoxyd erhalten werden könnte. Zur Darstellung von reinem Baryumhyperoxyd wird das auf einem der oben angegebenen Wege dargestellte rohe Hyperoxyd durch Zerreiben mit Wasser in Hydrat verwandelt, dann allmälig mit sehr verdünnter Salzsäure übersättigt, die filtrirte Lösung zuerst mit einem geringen Ueberschufs an Barytwasser und (nach raschem Abfiltriren des Niederschlags von Thonerde und Eisenoxyd durch Leinwand) mit mehr Barytwasser versetzt, wodurch Baryumhyperoxydhydrat in glänzenden Blättchen gefällt wird. Es ist unlöslich in Wasser und verwandelt sich, zwischen Papier geprefst und unter der Luftpumpe getrocknet, in ein weifses, der Magnesia ähnliches Pulver von wasserfreiem, vollkommen beständigem Baryumhyperoxyd. — (1) Lond. R. Soc. Proc. XII, 394; Phil. Mag. [4] XXVI, 227; Chem. Centr. 1864, 256.

an und bilden Combinationen von $\infty P \cdot 0P \cdot P \cdot \breve{P}\infty \cdot \frac{1}{2}\breve{P}\infty \cdot \frac{1}{2}\bar{P}\infty$, mit Neigungen von $\breve{P}\infty : 0P = 146°36'$; $\infty P : \infty P = 115°41'$; $\frac{1}{2}\bar{P}\infty : \frac{1}{2}\bar{P}\infty$ 124°39'; $\frac{1}{2}\breve{P}\infty : \frac{1}{2}\breve{P}\infty = 143°30'$ und $\breve{P}\infty : \breve{P}\infty = 113°12'$ an der Hauptaxe; $P : P = 131°4'$ an der brachydiagonalen, 97°36' an der makrodiagonalen Endkante und 102°11' an der Basis. Der Schmelzpunkt des Benzoylhyperoxyds liegt bei 103°,5 (es lassen sich jedoch nur sehr geringe Mengen ohne Zersetzung schmelzen); es löst sich leicht in Aether und Benzol und bei 15° in 39,5 Th. Schwefelkohlenstoff. Beim Kochen mit Kalilauge zersetzt es sich unter Entwickelung von Sauerstoff in benzoës. Kali; beim Erhitzen für sich tritt schwache Explosion ein; mit Sand gemengt entwickelt es bei etwa 85° Kohlensäure (annähernd 18 pC.), indem eine harzartige Substanz zurückbleibt. *Nitrobenzoylhyperoxyd*, $C_{28}H_8(NO_4)_2O_8$, wird aus einer Lösung von Benzoylhyperoxyd in einem grofsen Ueberschufs von rauchender Salpetersäure durch Wasser gefällt und bleibt beim Verdunsten seiner Lösung in Schwefelkohlenstoff als hellgelbe flockige, beim Erhitzen mit schwacher Explosion zerfallende Substanz. *Cuminylhyperoxyd*, $C_{40}H_{22}O_8$, wird wie die entsprechende Benzoylverbindung erhalten und krystallisirt aus Aether in langen Nadeln, die beim Erhitzen unter Rücklassung einer harzigen Substanz explodiren. *Acetylhyperoxyd*, $C_8H_6O_8$, erhält man, wie auch seine Homologen, am besten durch allmäliges Eintragen von 1 Aeq. Baryumhyperoxyd in eine Lösung von Essigsäureanhydrid in reinem Aether, unter Vermeidung einer zu starken Erhitzung des letzteren : $2\,C_8H_6O_6 + Ba_2O_4 = 2\,C_4H_3BaO_4 + C_8H_6O_8$. Die von einem gelatinösen Rückstand abfiltrirte ätherische Lösung hinterläfst bei sorgfältiger, in möglichst niedriger Temperatur ausgeführter Destillation das Acetylhyperoxyd in verhältnifsmäfsig geringer Menge. Es ist nach dem Waschen mit Wasser und verdünntem kohlens. Natron eine dicke klebrige Flüssigkeit, welche sich im Dunkeln einige Zeit (etwa 18 Stunden) unverän-

Hyperoxyde von Säureradicalen.

Hyperoxyde von Säureradicalen.

dert aufbewahren läfst, aber im Sonnenlichte rasch zerfällt. Ein Tröpfchen explodirt, auf einem Uhrglas erhitzt, eben so heftig wie Chlorstickstoff; es bleicht Indiglösung wie Chlor, scheidet aus Jodwasserstoff oder Jodkalium Jod ab, verwandelt Ferrocyankalium in Ferridcyankalium, oxydirt Manganoxydulhydrat augenblicklich, unterscheidet sich aber vom Wasserstoffhyperoxyd dadurch, dafs es weder Chromsäure noch Uebermangansäure in saurer Lösung reducirt. Vermischt man in Wasser vertheiltes Acetylhyperoxyd mit Barytwasser, so entsteht sogleich neben essigs. Baryt ein krystallinischer Niederschlag von Baryumhyperoxydhydrat. *Butyrylhyperoxyd*, $C_{16}H_{14}O_{8}$, wird leicht durch vorsichtiges Vermischen von Buttersäureanhydrid mit der äquivalenten Menge von Baryumhyperoxydhydrat (bis ein Tropfen der Mischung nach dem Ansäuern mit Salzsäure sich mit verdünntem zweifach-chroms. Kali schwach blau färbt) und Schütteln der mit wenig Wasser angerührten Masse mit Aether erhalten. Die ätherische, mit verdünnter Salzsäure, kohlens. Natron und zuletzt mit Wasser gewaschene Lösung hinterläfst beim Verdunsten das Butyrylhyperoxyd als ölartigen, in Wasser nur wenig löslichen, mit etwas Chlorcalcium zu trocknenden Körper. Es zersetzt sich beim Erhitzen mit schwacher Explosion und wirkt in Wasser vertheilt oxydirend wie die Acetylverbindung. *Valerylhyperoxyd*, $C_{20}H_{18}O_{8}$, wird in ganz analoger Weise dargestellt und ist ein schweres ölartiges Liquidum von ähnlichen Eigenschaften wie der vorhergehende Körper. — Die Anhydride zweibasischer Säuren bilden mit Baryumhyperoxyd leicht zersetzbare Verbindungen, die als Barytsalze des Hyperoxyds des zweiatomigen Radicals betrachtet werden können. Vermischt man das Anhydrid der Bernsteinsäure allmälig mit Baryumhyperoxyd und etwas Wasser, so tritt bald eine Entwickelung von Sauerstoff ein und die alkalisch reagirende, keinen bernsteins. Baryt enthaltende, stark oxydirend wirkende Flüssigkeit ist frei von Wasserstoffhyperoxyd, sofern sie Uebermangansäure

nicht entfärbt und mit zweifach-chroms. Kali nicht blau wird (wie diefs mit einer Mischung von Bernsteinsäurehydrat und Baryumhyperoxyd der Fall ist). Die Lösung bleicht Indigo, fällt aus essigs. Manganoxydul Manganhyperoxyd, oxydirt Ferrocyankalium, entwickelt mit Salzsäure erhitzt Chlor und zerfällt beim Kochen für sich unter Sauerstoffentwickelung in bernsteins. Baryt. Mit Lactid entsteht eine sich ähnlich verhaltende, jedoch weit leichter zersetzbare Lösung. Beständiger ist die alkalische, kräftig oxydirende Lösung, welche beim Zusammenreiben von Camphersäureanhydrid mit 1 Aeq. Baryumhyperoxyd und Wasser unter guter Abkühlung erhalten wird. Gestützt auf das Verhalten dieser Lösung und auf einige analytische Versuche (durch welche der Sauerstoff mittelst einer titrirten Jodlösung, der Baryt mittelst Schwefelsäure und die beim Kochen entstehende Camphersäure als Bleisalz bestimmt wurden) nimmt Brodie an, dafs dieselbe eine nach der Gleichung $C_{20}H_{14}O_6 + Ba_2O_4 = C_{20}H_{14}O_{10}Ba_2$ entstandene Baryumverbindung des *Camphorylhyperoxyds*, $C_{20}H_{14}O_{10}Ba_2$ (und nicht ein camphors. Salz des Baryumhyperoxyds) enthalte. Säuren erzeugen nämlich mit der Lösung kein Wasserstoffhyperoxyd und Alkalien kein Baryumhyperoxyd. — Beim Zerreiben von Baryumhyperoxydhydrat mit in Wasser vertheiltem Schwefelkohlenstoff entsteht eine gelbe Lösung, welche beim Stehen, rascher in der Siedehitze in Schwefelbaryum und in kohlens. Baryt zerfällt. Brodie glaubt, dafs hierbei eine Verbindung des Baryumhyperoxyds mit Schwefelkohlenstoff entstehe, welche mit Barythydrat nach der Gleichung $C_2S_4Ba_2O_4 + 2\,BaHO_2 = C_2Ba_2O_6 + Ba_2S_4 + 2\,HO$ sich wieder zersetze. Hyperoxyde von Säureradicalen.

A. W. Hofmann (1) hat das zwischen dem ameisens. Ammoniak und der Blausäure stehende *Formamid*, Ameisensäure. (Formamid.)

(1) Chem. Soc. J. [2] I, 72; Compt. rend. LVI, 328; Instit. 1863, 86; Bull. soc. chim. V, 207; Chem. News VII, 102; Zeitschr. Chem. Pharm. 1863, 154, 160; Chem. Centr. 1863, 528; J. pr. Chem. XCI, 61.

Ameisensäure. (Formamid). $C_2H_3NO_2 = \left.\begin{matrix}C_2HO_2\\H_2\end{matrix}\right\}N$ dargestellt. Man erhält es durch zweitägiges Erhitzen von mit trockenem Ammoniak gesättigtem ameisens. Aethyl auf 100°. Bei der Destillation geht zuerst viel ameisens. Aethyl und dann bei 195° unter theilweiser Zersetzung das Formamid als farblose, in Wasser, Alkohol und Aether leicht lösliche, nicht krystallisirbare Flüssigkeit über. Der zwischen 192° und 195° liegende Siedepunkt ist nicht genau ermittelbar, da das Formamid bei raschem Erhitzen grofsentheils in Kohlenoxyd und in Ammoniak zerfällt. Im leeren Raum destillirt es unzersetzt bei 140°. Mit Säuren und Alkalien verwandelt es sich in Ameisensäure und in Ammoniak, mit wasserfreier Phosphorsäure in Blausäure. — Nach M. Berend (1) erhält man das Formamid auch durch Erhitzen einer trockenen Mischung von 2 Th. ameisens. Ammoniak und 1 Th. Harnstoff auf 140°, bis die nach dem Schmelzen eingetretene Entwickelung von kohlens. Ammoniak beendet ist. Das zurückbleibende Oel ist Formamid, welches durch Destillation im leeren Raum zu reinigen ist. Es mischt sich nur mit alkoholhaltigem, nicht mit reinem Aether. Mit Natrium zersetzt es sich unter Explosion und Feuererscheinung; beim Erhitzen mit Zinknatrium oder Natriumamalgam entwickelt sich der Geruch nach Methylamin und im Rückstand bleiben Cyanverbindungen; in der Kälte entwickelt sich mit Zinknatrium nur Ammoniak, ohne dafs Cyan im Rückstand nachweisbar ist. Concentrirte Kalilauge entwickelt schon in der Kälte Ammoniak; mit Alkohol und Salzsäure zerfällt es, analog den anderen Amiden, in Ameisensäureäther und Salmiak.

Essigsäure. Neutrales essigs. Ammoniak, $C_4H_3(NH_4)O_4$, wie es durch Einleiten von Ammoniak in Eisessig von 1,066 spec. Gew. erhalten wird, schmilzt nach K. Kraut (2) bei 89°

(1) Ann. Ch. Pharm. CXXVIII, 335; Zeitschr. Chem. Pharm. 1864, 118; Bull. soc. chim. VI, 277; J. pharm. [3] XLV, 560. — (2) Arch. Pharm. [2] CXVI, 38.

und verliert über Vitriolöl 9 pC. an Gewicht, indem es in saures Salz überzugehen scheint. Dieses letztere entspricht nach einer Analyse von Uelsmann der Formel $C_4H_3(NH_4)O_4, C_4H_4O_4$ und wird, wie auch Kündig (1) angiebt, durch Destillation des neutralen Salzes zwischen 140 und 150° als farblose Flüssigkeit erhalten, welche in Berührung mit einem Krystall des neutralen oder sauren Salzes sofort zu einer bei 50° schmelzenden Krystallmasse erstarrt.

H. Gal (2) hat das Verhalten der Chlorverbindungen einiger Säureradicale zu Metalloxyden untersucht. Chloracetyl wirkt auf gelöschten und dann geglühten Kalk so heftig ein, dafs der Kalk beim Aufgiefsen einer gröfseren Menge des Chlorids glühend wird. Bleioxyd wird dagegen von Chloracetyl, selbst bei 100 bis 150°, nur schwach angegriffen. Läfst man 1 Aeq. Chloracetyl auf 1 Aeq. Aetzbaryt in zugeschmolzenen Röhren zuerst bei gewöhnlicher Temperatur, dann in gelinder Wärme auf einander einwirken, so geht bei nachheriger Destillation bei 137° siedendes Essigsäureanhydrid, $C_8H_6O_6$, über. (Die entsprechende Bildung von Benzoësäureanhydrid siehe bei diesem.) Essigsäureanhydrid.

Zur Darstellung des Bromacetyls empfiehlt Gal (3) das nachstehende Verfahren: Man läfst in eine 3 Aeq. Eisessig und 2 Aeq. rothen Phosphor enthaltende Retorte durch eine ausgezogene Röhre 6 Aeq. Brom zufliefsen, wo unter heftiger Einwirkung neben phosphoriger Säure und Bromwasserstoff Bromacetyl entsteht, welches durch Destillation gewonnen wird. Nach der Gleichung: $3C_4H_4O_4 + 2PBr_3 = 3(C_4H_3O_2, Br) + 3HBr + 2PO_3$ wird die Hälfte Bromacetyl.

(1) Jahresber. f. 1858, 318. — (2) Compt. rend. LVI, 360; Instit. 1863, 92; Bull. soc. chim. V, 172; Ann. Ch. Pharm. CXXVIII, 126; Zeitschr. Chem. Pharm. 1863, 180; J. pr. Chem. LXXXVIII, 501; Chem. Centr. 1863, 493. — (3) Compt. rend. LVI, 1257; Bull. soc. chim. V, 386; Ann. Ch. Pharm. CXXIX, 53; Zeitschr. Chem. Pharm. 1863, 429; Chem. Centr. 1863, 681.

Bromacetyl. des Broms zur Bildung des Bromürs verwendet, während bei der gewöhnlichen Darstellungsmethode mittelst Fünffach-Bromphosphor nach der Gleichung $C_4H_4O_4 + PBr_5 = PO_2Br_3 + HBr + C_4H_3O_2, Br$ nur $^1/_5$ des Broms in Bromacetyl übergeht. Aus 240 Grm. Brom, 90 Grm. Eisessig und 33 Grm. Phosphor wurden 140 Grm. bei 81° siedendes Bromacetyl erhalten. Erwärmt man 6 Grm. Bromacetyl mit 8 Grm. Brom im Wasserbad auf 50 bis 60° (indem man zur Vermeidung von Explosionen die Röhren von Zeit zu Zeit öffnet), so bildet sich neben Bromwasserstoff schon nach einigen Stunden *Monobromacetylbromür*, $C_4H_2BrO_2, Br$, welches man durch Destillation und Auffangen des bei 151 bis 153° übergehenden Antheils als gelbliche, beim Schütteln mit Quecksilber farblos werdende Flüssigkeit erhält. Es raucht an der Luft und löst sich langsam in Wasser unter Bildung von Bromwasserstoff und Monobromessigsäure, die beim Stehen des Bromürs an der Luft in schönen Krystallen erhalten werden kann. Mit Alkohol zerfällt das Bromür in Bromwasserstoff und in bei 159° siedendes monobromessigs. Aethyl. — Das mit dem Bromal isomere *Dibromacetylbromür*, $C_4HBr_2O_2, Br$, bildet sich bei mehrtägigem Erhitzen von 1 Aeq. Monobromacetylbromür mit 2 Aeq. Brom auf 150° und Destillation des Röhreninhalts. Es ist farblos, raucht an der Luft, siedet bei 194°, löst sich nur langsam in Wasser, bildet an der Luft keine Krystalle, wird durch Kali leicht zersetzt und liefert mit Alkohol zusammengebracht das bei 194° siedende dibromessigs. Aethyl. Erhitzt man das eben beschriebene Bromür mit überschüssigem Brom auf 200°, bis sich kein Bromwasserstoff mehr entwickelt, so erhält man *Tribromacetylbromür*, $C_4Br_3O_2, Br$, das durch Destillation bei 220 bis 225° rein erhalten wird. Es ist flüssig, raucht an der Luft und geht in Berührung mit Wasser erst nach längerer Zeit in Tribromessigsäure über. Mit Alkohol bildet es das bei 225° siedende tribromessigs. Aethyl. Die aus dem Tribromacetylbromür gewonnenen

Krystalle der *Tribromessigsäure*, $C_4HBr_3O_4$, schmelzen bei 135°, sieden bei 250° und liefern mit Kali analoge Zersetzungsproducte wie die Trichloressigsäure, nämlich ameisens. Salz und Bromoform. Auf der Haut bewirken die beschriebenen Bromüre schmerzhafte Entzündungen.

Essigs. Aethyl mischt sich nach J. M. Crafts (1) mit Brom unter Wärmeentwickelung und ohne dafs bei gewöhnlicher Temperatur eine bromhaltige Verbindung entsteht. Erhitzt man aber 1 Mol. essigs. Aethyl mit 2 Mol. Brom in verschlossener Röhre auf 150°, so verschwindet die Farbe des Broms sogleich, bei 106° erst nach 12 bis 20 Stunden. Es entsteht dabei nur wenig Bromwasserstoff. Destillirt man das Product, so geht bei 40° Bromäthyl, dann wenig Essigsäure und bei etwa 200° krystallinisch erstarrende Bromessigsäure nebst etwas Dibromessigsäure über. Crafts nimmt hiernach an, dafs die Einwirkung des Broms auf essigs. Aethyl entsprechend der Gleichung $C_4H_3(C_4H_5)O_4 + Br_2 = C_4H_3BrO_4 + C_4H_5Br$ verlaufe und dafs Essigsäure und Dibromessigsäure secundär in der Art entstanden seien, dafs ein Theil des Broms auf Bromessigsäure einwirkte und dafs der hierbei neben Dibromessigsäure gebildete Bromwasserstoff einen Theil des essigs. Aethyls in Essigsäure und Bromäthyl verwandelte. In der That verschluckt essigs. Aethyl sein 1½-faches Gewicht (mehr als 1 Aeq.) Bromwasserstoffgas und die auf 100° erhitzte Lösung zerfällt dann vollständig in Essigsäure und Bromäthyl, analog wie diefs Gal für das Essigsäureanhydrid gezeigt hat. Bromessigsäure.

A. Geuther (2) hat das Verhalten des Essigäthers zu Natrium näher untersucht. Er fand, dafs der auf ge- Essigs. Aethyl und daraus entstehende Körper.

(1) Compt. rend. LVI, 707; Instit. 1863, 139; Bull. soc. chim. V, 117; Ann. Ch. Pharm. CXXIX, 50; Zeitschr. Chem. Pharm. 1863, 231; J. pr. Chem. XCI, 55; Chem. Centr. 1863, 727; Sill. Am. J. [2] XXXVI, 42; Chem. News VIII, 268. — (2) Götting. Anzeigen 1863, 281; Arch. Pharm. [2] CXVI, 97; im Ausz. Chem. Centr. 1864, 230.

Essigs. Aethyl und daraus entstehende Körper.

wöhnlichem Wege dargestellte Essigäther (Siedepunkt 74°) nicht rein ist, sofern derselbe Natrium unter Bildung von essigs. Natron und einer braunen, in Aether löslichen Substanz aufnimmt. Essigäther, der wiederholt über Natrium abdestillirt ist, siedet bei 72°,78 und löst jetzt das Natrium (etwa 12 pC.) im Wasserstoffstrom unter allmäliger Bräunung zu einer dicken, beim Erkalten krystallinisch erstarrenden Masse auf. Letztere enthält, neben brauner färbender Substanz und etwas essigs. Natron, ein nur schwer rein zu erhaltendes, an feuchter Luft und durch Wasser sehr leicht veränderliches und aus einer Mischung von Aether mit wenig absolutem Alkohol in federartigen Nadeln krystallisirendes Natronsalz, dessen Zusammensetzung der Formel $C_{12}H_9NaO_6$ entspricht. Es entsteht nach der Gleichung : $2\ C_4H_3(C_4H_5)O_4 + 2\ Na = C_4H_5NaO_2 + C_{12}H_9NaO_6 + H_2$. Geuther nennt diese Natriumverbindung der von Ihm dafür aufgestellten rationellen Formel $\left.\begin{matrix} C_2H_2,\ C_2O_2 \\ C_2H_2,\ C_2O_2 \end{matrix}\right\} \begin{matrix} NaO \\ HO,\ C_4H_4 \end{matrix}$ entsprechend, *Dimethylencarbonäthylenäthernatron.* Bei zweitägigem Erhitzen mit 1,6 Th. Jodäthyl zerfällt sie nach der Gleichung $C_{12}H_9NaO_6 + C_4H_5J = NaJ + C_{16}H_{14}O_6$ in Jodnatrium und *Dimethylencarbonäthylenäther*, $\left.\begin{matrix} C_2H_2,\ C_2O_2 \\ C_2H_2,\ C_2O_2 \end{matrix}\right\} \begin{matrix} HO,\ C_4H_4 \\ HO,\ C_4H_4 \end{matrix}$, eine eigenthümlich ätherartig riechende, etwas in Wasser lösliche und durch Alkalien nicht zersetzbare Flüssigkeit von dem Siedepunkt 195 bis 196° (corr. 198°) und dem spec. Gew. 0,998 bei 12°. Mit Jodmethyl entsteht in derselben Weise der *Dimethylencarbonmethylenäther*, $C_{14}H_{12}O_6$, als bei 183° (corr. 186°,8) siedende farblose Flüssigkeit. Durch Einwirkung von wässerigem Ammoniak auf Dimethylencarbonäthylenäther entstehen nach der Gleichung $2\ C_{16}H_{14}O_6 + 2\ NH_3 = C_{16}H_{15}NO_4 + C_{12}H_{11}NO_4 + C_4H_6O_2 + 2\ HO$, neben Alkohol zwei krystallisirbare Verbindungen. Die eine, in Wasser unlösliche, $C_{16}H_{15}NO_4$, riecht pfeffermünzartig, löst sich leicht in Alkohol und Aether und krystallisirt in

Essigs. Aethyl und daraus entstehende Körper.

monoklinometrischen Tafeln, welche bei 59°,5 schmelzen und bei 53° erstarren. Sie läfst sich betrachten als das Diäthylamid einer Diacetsäure, oder als das Aethylamid einer Aethyldiacetsäure, oder endlich als das Amid einer Diäthylacetsäure. Die andere in Wasser lösliche Verbindung, $C_{12}H_{11}NO_4$, ist geruchlos, löslich in Alkohol und Aether; sie schmilzt bei 90° und sublimirt bei 100° in langen verfilzten Nadeln. Sie kann als das Aethylamid einer Diacetsäure oder als das Amid einer Aethyldiacetsäure betrachtet werden. Beim Erhitzen der Natriumverbindung, $C_{12}H_9NaO_6$, im Kohlensäurestrom auf 100 bis 200° bildet sich, neben wenig Essigäther, eine farblose, bei 175 bis 177° (corr. 180°,8) siedende neutrale, obstartig riechende Flüssigkeit, welche von Geuther mit der Formel $C_{12}H_{10}O_6$ $= \begin{matrix} C_2H_2, C_2O_2 \\ C_2H_2, C_2O_2 \end{matrix}\left\{\begin{matrix} HO \\ HO, C_4H_4 \end{matrix}\right.$, als *Dimethylencarbonsäureäthylenäther* bezeichnet wird. Sie löst sich theilweise in Wasser und die sauer reagirende Lösung färbt sich mit Eisenchlorid dunkel violett. Der Rückstand, aus welchem die vorstehende Verbindung abdestillirt ist, enthält einen färbenden, in Aether löslichen Körper, kohlens. Natron und das Natronsalz einer neuen, sehr leicht in Aether löslichen, schmelzbaren, leicht in Nadeln sublimirbaren Säure. Durch Einwirkung von salzs. Gas auf die Natriumverbindung $C_{12}H_9NaO_6$ entstehen dieselben Producte wie beim Erhitzen für sich.

Quecksilberacetamid.

W. Morkownikoff (1) hat das von Strecker (2) dargestellte *Quecksilberacetamid*, $C_4H_4HgNO_2$, näher beschrieben. Krystallinisches Acetamid verflüssigt sich mit feuchtem Quecksilberoxyd unter Temperaturerniedrigung; die mit einem geringen Ueberschufs an Oxyd erwärmte wässerige Lösung liefert weifse Krystallkrusten, welche aus Weingeist in gut ausgebildeten (von Wagner be-

(1) Zeitschr. Chem. Pharm. 1863, 534; Chem. Centr. 1864, 415. — (2) Jahresber. f. 1857, 341.

schriebenen) Krystallen anschiefsen. Dieselben schmelzen bei etwa 195° und zersetzen sich in höherer Temperatur unter Sublimation von Acetamid. Aus der wässerigen Lösung wird nur durch Schwefelammonium, nicht durch Schwefelwasserstoff Schwefelquecksilber gefällt. Weinsäure erzeugt einen voluminösen, im Ueberschufs der Säure leicht löslichen Niederschlag. Beim Erhitzen mit Jodäthyl auf 100° entsteht aus dem Quecksilberacetamid eine nicht flüchtige, in Wasser unlösliche, alkalisch reagirende Flüssigkeit, welche mit Alkalien eine flüchtige Base (Aethylamin?) entwickelt und beim Erhitzen unter Abscheidung von Jodquecksilber zerfällt. Bei der Behandlung mit Zink und Schwefelsäure scheint das Acetamid keine Zersetzung zu erleiden, mit Natriumamalgam zerfällt es, ohne Bildung von Aldehyd, in Ammoniak und Essigsäure.

Aldehyd. Reiner Aldehyd zerfällt, nach Berthelot (1), bei 100stündigem Erhitzen auf 160° ohne Bildung eines Gases in Wasser und in ein harzartiges Product, dessen Zusammensetzung einem Gemenge von polymeren Kohlenwasserstoffen $n(C_4H_2)$ entspricht, die analog oder identisch sind mit den durch Einwirkung von Chlorzink auf Alkohol oder Glycol entstehenden. Gleichzeitig bildet sich eine kleine Menge Alkohol und eine Säure (wahrscheinlich Essigsäure) nach der Gleichung : $2\,C_4H_4O_2 + 2\,HO = C_4H_6O_2 + C_4H_4O_4$.

Leitet man, nach Berthelot und Péan de Saint-Gilles (2), Cyangas in rohen Aldehyd, wie er durch Einwirkung von chroms. Kali und Schwefelsäure auf Alkohol erhalten wird, so entsteht ein reichlicher, dem Oxamid

(1) Compt. rend. LVI, 708; Ann. ch. phys. [3] LXVIII, 368; Bull. soc. chim. V, 568; Ann. Ch. Pharm. CXXVIII, 256; Zeitschr. Chem. Pharm. 1863, 320; J. pr. Chem. XC, 58; Chem. Centr. 1863, 671. — (2) Ann. ch. phys. [4] I, 382; Compt. rend LVI, 1170; Instit. 1863, 204; Bull. soc. chim. V, 502; Zeitschr. Chem. Pharm. 1863, 433; Ann. Ch. Pharm. CXXVIII, 338; Chem. Centr. 1863, 964.

ähnlicher Niederschlag, dessen Zusammensetzung der Formel $C_{12}H_{10}N_4O_8$ entspricht. Seine Bildung erfolgt demnach nach der Gleichung : $4 C_2N + C_4H_4O_2 + 6 HO = C_{12}H_{10}N_4O_8$. Derselbe ist wahrscheinlich eine Verbindung von Aldehyd mit Oxamid minus Wasser ($C_4H_4O_2 + 2 C_4H_4N_2O_4 - 2 HO$), analog denjenigen, wie sie aus Aldehyd einerseits mit Alkohol (Acetal), andrerseits mit Säuren entstehen. Aldehyd.

Bei der Einwirkung von wässerigem Aethylamin auf krystallisirtes übermangans. Kali entwickelt sich nach E. Carstanjen (1) ein Gas, aus welchem sich bei guter Abkühlung eine ziemliche Menge Acetylaldehyd verdichten läſst. Methylamin liefert unter denselben Umständen ein Gas, welches wie das aus Aethylamin ammoniakalische Silberlösung reducirt, aber auſser nach Aldehyd auch nach Ozon riecht.

Lorin (2) hat gezeigt, daſs Aldehyd und Aceton durch Einwirkung von Zink und Ammoniak in die entsprechenden Alkohole (Aethyl- und Propyl-Alkohol) umgewandelt werden können. Eine Lösung von Aldehydammoniak in wässerigem Ammoniak entwickelt mit Zink unter geringem Druck schon bei 30 bis 40° Wasserstoff. Die hierbei gebildete Alkoholmenge beträgt indessen nur etwa $^1/_{18}$ des angewendeten Aldehyds oder Acetons; ein Theil des Aldehyds verwandelt sich hierbei in eine Aminbase. Nitrobenzol wird unter denselben Umständen in Anilin übergeführt.

E. Linnemann (3) hat nachgewiesen, daſs sich Aceton in Acroleïn und Propionsäure; Acroleïn in Pro- Aceton.

(1) J. pr. Chem. LXXXIX, 486; Bull. soc. chim. V, 616; J. pharm. [3] XLV, 100. — (2) Compt. rend. LVI, 845; Bull. soc. chim. V, 616; Ann. Ch. Pharm. CXXVIII, 355; Zeitschr. Chem. Pharm. 1863, 315; J. pr. Chem. XC, 57; Chem. Centr. 1863, 863. — (3) Ann. Ch. Pharm. CXXV, 307; im Ausz. Zeitschr. Ch. Pharm. 1863, 244; J. pr. Chem. LXXXIX, 177; Chem. Centr. 1863, 675; Bull. soc. chim. V, 476; Ann. ch. phys. [3] LXVIII, 497.

Aceton. pylalkohol; und Acrylsäure in Propionsäure überführen lassen. — 1 Mol. Brom wird von 1 Mol. Aceton unter Zischen und starker Erwärmung aufgenommen; bei Verbindung gröfserer Mengen mufs das gut abgekühlte Brom tropfenweise dem ebenfalls abgekühlten Aceton zugefügt werden. Gegen Ende der Operation und auch bei raschem Zugiefsen des Broms entwickelt sich etwas Bromwasserstoff. Wenn, wie diefs bisweilen eintritt, das Aceton sich nicht sogleich verbindet, so genügt es, um die Verbindung einzuleiten, dem Gemenge etwas von dem Product der rascheren Einwirkung zuzufügen. Das so erhaltene *Bromaceton*, $C_6H_6O_2$, Br_2, ist sehr wenig beständig, dickflüssig und schwerer als Wasser. Schon bei mittlerer Temperatur zersetzt es sich, wird braun und entwickelt neben Bromwasserstoff den Geruch des Acroleïns. Je nachdem aus dem Bromaceton 1 oder 2 Mol. Bromwasserstoff austreten, können hierbei Brompropionyl, $C_6H_5O_2$, Br; Epibromhydrin, C_6H_5Br, O_2; bromwasserstoffs. Acroleïn, C_6H_4, HBr und Acroleïn entstehen, und es finden sich auch alle diese Körper unter den Zersetzungsproducten. Bei wiederholter Destillation des Bromacetons über Aetzkali erhält man ein Gemenge von Aceton und Epibromhydrin, bei der Destillation über Bleioxyd ein solches von Aceton und Acroleïn. Bringt man Bromaceton, Wasser und überschüssiges Silberoxyd zusammen, so entsteht neben Bromsilber Acrylsäure, oder, als Zersetzungsproducte derselben, Ameisensäure und Essigsäure. Aus der Mutterlauge des hierbei gewonnenen ameisens. Blei's krystallisirte ein der Formel $3\,C_4H_3PbO_4 + C_2HPbO_4 + 4\,HO$ entsprechendes Doppelsalz. Bei vorsichtigem Zusatz von Silberoxyd zu dem mit Wasser übergossenen Bromaceton bildet sich neben Propionsäure und Bromsilber eine kleine Menge eines in Aether löslichen und daraus in farblosen Nadeln krystallisirenden Körpers, welcher sich wie bromwasserstoffs. Acroleïn verhält. — Läfst man eine wässerige Lösung von Acroleïn (das Product der Destillation von

Glycerin mit saurem schwefels. Kali) zu etwa dem gleichen Vol. gut abgekühlten und mit Quecksilber verdünnten Natriumamalgam fliefsen, so verschwindet ohne Gasentwickelung der Geruch des Acroleïns. Läfst man die alkalische Flüssigkeit von Neuem 24 Stunden mit Natriumamalgam in Berührung und destillirt alsdann, so erhält man aus dem ersten Drittel des nochmals mit dem Amalgam behandelten Destillats eine auf Wasser schwimmende Flüssigkeit, von welcher ein Theil bei 87 bis 88°, ein anderer bei 96 bis 98° siedet. Beide haben die Zusammensetzung des Propylalkohols, $C_6H_8O_2$, aber ersterer zeigt den Siedepunkt des von Friedel aus Aceton erhaltenen, letzterer annähernd den Siedepunkt des durch Gährung entstandenen Propylalkohols. Linnemann vermuthet, dafs als Zwischenglied Allylalkohol sich bilde, sofern bei der ersten Einwirkung des Amalgams der Geruch nach Allylalkohol bemerkbar wird. — Eine wässerige Lösung von *Acrylsäure*, wie man sie nach Claus (1) durch Behandlung von Acroleïn mit Silberoxyd erhält, verwandelt sich durch directe Aufnahme von Wasserstoff in Propionsäure.

Aceton.

Nach einer vorläufigen Notiz von Th. Harnitz-Harnitzky (2) bilden sich durch Einwirkung von Jodwasserstoff auf Aceton Jodpropylen oder ein damit isomeres Jodür; durch Jodphosphor ein festes neben zwei flüssigen Jodüren; durch Bromwasserstoff dagegen nur isomere Modificationen des Acetons. Beim Durchleiten von Acetondämpfen durch ein glühendes, mit Bimsstein gefülltes Porcellanrohr entstehen Producte, welche sich mit Brom zu festen und flüssigen Bromüren vereinigen.

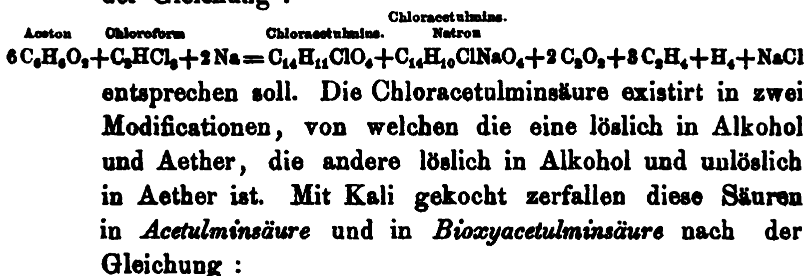
Acetulmin-säure.

E. Hardy (3) hat, im Anschlufs an Seine frühere

(1) Jahresber. f. 1862, 246. — (2) Zeitschr. Chem. Pharm. 1863, 416. — (3) Compt. rend. LVI, 874; Instit. 1863, 137; Bull. soc. chim. V, 389; Ann. ch. phys. [3] LXIX, 291; Zeitschr. Chem. Pharm. 1863, 336; J. pr. Chem. LXXXIX, 447; Chem. Centr. 1863, 750.

Acetulminsäure.

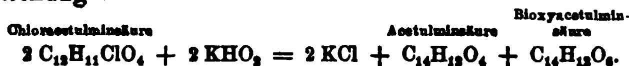
Mittheilung (1), auch die durch Einwirkung von Natrium auf ein Gemenge von Chloroform und Aceton entstehenden Producte beschrieben. Es entwickelt sich dabei Wasserstoff, Sumpfgas und Kohlenoxyd und neben Kochsalz scheiden sich braune, unkrystallisirbare Substanzen ab, welche beim Verdampfen der alkoholischen Lösung als glänzend schwarze Masse zurückbleiben. Der in Aether lösliche Theil der letzteren ist braun, klebrig und besteht hauptsächlich aus *Chloracetulminsäure*, der in Aether unlösliche Theil ist das Natronsalz derselben, deren Bildung der Gleichung :



Aceton — Chloroform — Chloracetulmins. — Chloracetulmins. Natron

$$6\,C_6H_6O_2 + C_2HCl_3 + 2\,Na = C_{14}H_{11}ClO_4 + C_{14}H_{10}ClNaO_4 + 2\,C_2O_2 + 3\,C_2H_4 + H_4 + NaCl$$

entsprechen soll. Die Chloracetulminsäure existirt in zwei Modificationen, von welchen die eine löslich in Alkohol und Aether, die andere löslich in Alkohol und unlöslich in Aether ist. Mit Kali gekocht zerfallen diese Säuren in *Acetulminsäure* und in *Bioxyacetulminsäure* nach der Gleichung :



Chloracetulminsäure — Acetulminsäure — Bioxyacetulminsäure

$$2\,C_{12}H_{11}ClO_4 + 2\,KHO_2 = 2\,KCl + C_{14}H_{12}O_4 + C_{14}H_{12}O_6.$$

Beide Säuren scheiden sich auf Zusatz von Schwefelsäure als voluminöse Niederschläge ab. Die Acetulminsäure ist ein braunes, in Aether lösliches Pulver, in welchem 1, 2 oder 3 Atom Wasserstoff durch Chlor, Brom oder Untersalpetersäure ersetzt werden können; die Bioxyacetulminsäure ist unlöslich in Aether, aber löslich in Alkohol und tauscht nur 1 Atom Wasserstoff gegen Metalle, gegen Brom und Untersalpetersäure aus. Durch Behandlung der *Bioxybromacetulminsäure*, $C_{14}H_{11}BrO_8$, mit Kali bildet sich die nicht näher beschriebene *Trioxyacetulminsäure*, $C_{14}H_{12}O_{10}$.

Butteressigsäure.

Vermischt man, nach J. Nicklès (2), Chlorbaryum

(1) Jahresber. f. 1862, 338. — (2) Compt. rend. LVI, 388; Instit. 1863, 67; Bull. soc. chim. V, 256; J. pharm. [3] XLIII, 354; Zeitschr. Chem. Pharm. 1863, 189; J. pr. Chem. XC, 305; Chem. Centr. 1863, 823; vgl. Jahresber. f. 1855, 507.

Buttersessigsäure.

mit einer mäfsig concentrirten Lösung von butteressigs. Blei, so scheidet sich ein Salz ab, für welches Er die Formel PbCl, BaCl + 3 ($C_8H_5PbO_4$, $C_8H_5BaO_4$, HO) aufstellt. Dasselbe bildet quadratische Prismen ∞P mit ∞P∞ und 0P; P : 0P = 132°. — Ein essigs. Salz von der Formel PbCl, NaCl + 2 $C_4H_3PbO_4$ + $C_4H_3NaO_4$ + 2HO bilde sich beim Eintragen von Chlornatrium in eine heifse concentrirte Lösung von Bleizucker und Stehenlassen der vom anfänglich gebildeten Chlorblei getrennten Mutterlauge. Dieses Salz wird durch Wasser und Säuren zersetzt, läfst sich aber aus der Mutterlauge wie aus gesättigter Kochsalzlösung umkrystallisiren. Die Form ist ein schiefes rhombisches Prisma ± ∞P von 118°,5, welches mit 0P Winkel von 107 und 117° bildet. L. Carius (1) betrachtet die beschriebenen Salze für Gemenge und nicht für wirkliche Verbindungen; Nicklès (2) hält dieselben aber als wohlcharacterisirte Verbindungen aufrecht.

Flüchtige fette Säuren der Cocosbutter.

A. C. Oudemans jun. (3) hat im Anschlufs an Seine frühere Mittheilung (4), wonach die festen fetten Säuren der Cocosbutter hauptsächlich aus Laurinsäure nebst wenig Palmitin- und Myristinsäure bestehen, auch die flüchtigen Säuren dieses Fettes untersucht, mit demselben Resultat wie Görgey (5). Er fand keine Buttersäure, wohl aber Capronsäure (etwa $^1/_5$ pC.), Caprinsäure ($^2/_5$ pC.) und Caprylsäure ($3^1/_3$ pC.).

Laurinsäure.

A. C. Oudemans jun. (6) hat ferner die Salze der Laurinsäure näher untersucht. Die neutralen Salze der

(1) Compt. rend. LVI, 595; J. pr. Chem. XC, 307; Chem. Centr. 1863, 824. — (2) Compt. rend. LVI, 796; Instit. 1863, 194; Bull. soc. chim. V, 356. — (3) Scheik. Onderz. III. deel, tweede stuk, Onderz. 117; J. pr. Chem. LXXXIX, 201; Chem. Centr. 1863, 768; Bull. soc. chim. V, 570. — (4) Jahresber. f. 1860, 322. — (5) Jahresber. f. 1847 u. 1848, 560. — (6) Scheik. Onderz. III. deel, tweede stuk, Onderz. 128; J. pr. Chem. LXXXIX, 206; Chem. Centr. 1863, 737; Bull. soc. chim. V, 568.

Laurinsäure. Alkalien erhält man durch Eindampfen der Säure mit überschüssigem kohlens. Alkali, Erschöpfen des bei 120° getrockneten Rückstandes mit siedendem absoluten Alkohol und Abpressen der beim Erkalten sich abscheidenden Gallerte. Die meisten übrigen Salze erhält man durch Fällung des Alkalisalzes mit dem entsprechenden Metallsalz. Saure Salze der Alkalien von der Formel $C_{24}H_{23}MO_4 + C_{24}H_{24}O_4$ entstehen beim Erwärmen des neutralen Salzes mit 1 Aeq. Säure unter Zusatz von wässerigem Alkohol als weifse, verfilzte Krystallmasse; das saure Ammoniaksalz bildet sich leichter beim Sieden der weingeistigen Lösung des neutralen Salzes, bis zum Verschwinden des Ammoniakgeruchs. Die Alkalisalze schmelzen noch nicht bei 120°, die Salze der Magnesia und der damit isomorphen Basen erweichen schon bei 75°. Das Kalisalz, $C_{24}H_{23}KO_4$, ist amorph, bildet mit wenig Wasser eine Gallerte und löst sich in mehr Wasser völlig auf; 100 Th. absoluter Alkohol lösen beim Siedepunkt 38 Th., bei 15° 4,5 Th. des Salzes. Von dem krystallinischen sauren Kalisalz nehmen 100 Th. Alkohol in der Siedehitze 400 Th., bei 15° nur 1,5 Th. auf. Das bisweilen krystallinische Natronsalz, $C_{24}H_{23}NaO_4$, wird wie das Kalisalz durch viel Wasser zersetzt; 100 Th. absoluter Alkohol lösen in der Siedehitze 14,5 Th., bei 15° nur 2,5 Th. Von dem sauren Natronsalz lösen 100 Th. Alkohol bei 15° etwa 2 Th., in der Siedehitze weit mehr; von dem sauren Ammoniaksalz, $C_{24}H_{23}(NH_4)O_4 + C_{24}H_{24}O_4$, lösen 100 Th. Alkohol bei 15° 6 Th., in der Siedehitze ist es ebenfalls weit löslicher. Die Löslichkeitsverhältnisse der weiteren von Oudemans untersuchten laurins. Salze ergeben sich aus nachstehenden Zahlen. Es lösen sich danach in 1000000 Th.:

Laurinsäure.

	Alkohol		Wasser	
	beim Siedep.	bei 15°	beim Siedep.	bei 15°
Laurins. Baryt $C_{24}H_{23}BaO_4$	1009	187	698	54
Laurins. Strontian $C_{24}H_{23}SrO_4 + HO$	3590	598	360	272
Laurins. Kalk $C_{24}H_{23}CaO_4 + HO$	22020	719	547	39
Laurins. Magnesia $C_{24}H_{23}MgO_4 + 3\,HO$	126000	15250	411	230
Laurins. Zink $C_{24}H_{23}ZnO_4 + HO$ (?)	8780	134	189	103
Laurins. Manganoxydul $C_{24}H_{23}MnO_4 + x\,HO$	3820	481	401	11
Laurins. Nickeloxydul, $C_{24}H_{23}NiO_4 + HO$ (oder 3 HO)	6680	640	390	197
Laurins. Kobaltoxydul, $C_{24}H_{23}CoO_4 + HO$	18010	174	376	72
Laurins. Kupferoxyd, $C_{24}H_{23}CuO_4$	6580	775	29	23
Laurins. Bleioxyd, $C_{24}H_{23}PbO_4$	2350	47	11	—
Laurins. Silberoxyd, $C_{24}H_{23}AgO_4$	824	323	405	1

Säuren des Mohnöls.

Wie A. C. Oudemans früher (1) gezeigt hat, enthält das Mohnöl eine flüssige, wahrscheinlich mit der Leinölsäure identische Säure von der Formel $C_{32}H_{28}O_4$. Derselbe (2) hat jetzt dargethan, daſs die festen Fettsäuren des Mohnöls nur aus Palmitinsäure (Schmelzpunkt 62°) und aus Stearinsäure (Schmelzpunkt 69°) bestehen. Myristinsäure und Laurinsäure waren nicht aufzufinden.

Säuren der Shea-Butter.

In der in den Früchten von *Bassia Parkii* enthaltenen Shea-Butter, in welcher Thomson und Wood (3) früher Margarinsäure (Schmelzpunkt 61°) nachwiesen, fand A. C. Oudemans (4), neben 29,7 pC. Oelsäure, 70,3 pC. Stea-

(1) Jahresber. f. 1858, 304. — (2) Scheik. Onderz. III. deel, tweede stuk, Onderz. 142; J. pr. Chem. LXXXIX, 218; Chem. Centr. 1863, 784; Bull. soc. chim. V, 570. — (3) Jahresber. f. 1849, 344. — (4) Scheik. Onderz. III. deel, tweede stuk, Onderz. 138; J. pr. Chem. LXXXIX, 215; Chem. Centr. 1863, 799; Bull. soc. chim. V, 570.

rinsäure (Schmelzpunkt 69°), ohne Beimengung von Palmitinsäure oder einer anderen fetten Säure von niedrigerem Moleculargewicht.

Stearinsäure. Ein Gemenge von Stearinsäure, Brom und Wasser bildet nach A. C. Oudemans (1) beim Erhitzen in einer zugeschmolzenen Röhre auf 130 bis 140° (bei 100° erfolgt kaum eine Einwirkung und über 140° tritt tiefer greifende Zersetzung ein) ein gelbes, beim Erkalten krystallinisch erstarrendes Oel, welches auch bei überschüssigem Brom neben Bromstearinsäure und Dibromstearinsäure noch unveränderte Stearinsäure enthält. Zu ihrer Trennung löst man das Product der Einwirkung von 4 Th. Brom auf 7 Th. Säure in 20 Th. warmem Alkohol auf und kühlt unter Umrühren die Lösung unter 0° ab. Die hierbei abgeschiedene Stearinsäure wird abgepreſst, das mit dem gleichen Volum Wasser gemischte Filtrat mit einem Ueberschuſs von krystallisirtem kohlens. Natron versetzt, zur Trockne verdampft und der Rückstand mit 80procentigem Alkohol in der Siedehitze erschöpft. Beim Erkalten setzt sich bromstearins. Natron, $C_{36}H_{34}BrNaO_4$, in Krystallen ab, welche durch wiederholtes Lösen in Alkohol zu reinigen sind. Die letzte Mutterlauge enthält eine reichliche Menge eines unkrystallisirbaren Salzes, wahrscheinlich dibromstearins. Natron. Die aus dem reinen Natronsalz mittelst verdünnter Schwefelsäure abgeschiedene *Bromstearinsäure* ist unlöslich in Wasser, sehr leicht löslich in Alkohol und Aether und nicht krystallinisch; sie schmilzt bei 41°, hat bei 20° das spec. Gew. 1,0653 und bildet mit Alkalien seifenartige, aber aus Alkohol nicht gallertartig, sondern krystallinisch sich abscheidende Salze; das Kalisalz ist in Wasser leichter löslich als das Natronsalz. — Mit einem Ueberschuſs von wässerigem Alkali erhitzt zersetzt sich die Bromstearinsäure nur äuſserst langsam; er-

(1) Scheik. Onderz. III. deel, tweede stuk, Onderz. 182; J. pr. Chem. LXXXIX, 193; Chem. Centr. 1863, 741; Bull. soc. chim. V, 569.

hitzt man aber bromstearins. Silber mit Wasser zum Sieden, so scheidet sich neben Bromsilber ein ölartiger Körper ab, welcher durch Lösen in Alkohol, Verdampfen mit Wasser und Destillation für sich gereinigt wird. Das mittlere farblose Destillat gab bei der Analyse der Formel $C_{36}H_{34}O_4$ entsprechende Resultate, woraus Oudemans schliefst, dafs das bromstearins. Silber ohne Wasseraufnahme in Bromsilber und in eine der Elaïdinsäure sehr ähnliche aber nicht damit identische Säure zerfalle. Die neue Säure schmilzt bei 35° (Elaïdinsäure bei 45°); sie ist leichter löslich in Alkohol als diese, unkrystallisirbar und besitzt auch nach sorgfältiger Reinigung einen eigenthümlichen schwachen Geruch. Mit Alkalien bildet sie wahre Seifen.

R. Otto (1) bestätigt für die von Darby (2) aus dem fetten Oel des weifsen Senfsamens abgeschiedene, nach Städeler (3) mit Websky's Brassinsäure identische Erucasäure, die von Darby gefundene Formel $C_{44}H_{42}O_4$ und den Schmelzpunkt 33 bis 34°. Otto stellte indessen die Säure aus dem in Aether löslichen Theil, Darby aus dem in Aether ungelösten Theil der Bleiverbindung dar. Sie krystallisirt nach Otto in dünnen, weifsen, oft zolllangen Nadeln, nimmt an der Luft einen ranciden Geruch an, wird durch salpetrige Säure nicht verändert und entwickelt beim Schmelzen mit Kalihydrat Wasserstoff, ohne dafs sich, wie es scheint, Essigsäure und Arachinsäure erzeugen. Mit Brom verbindet sie sich ohne Bildung von Bromwasserstoff. Erucasäure.

L. Carius (4) fand bei Untersuchung einer in den Analdrüsentaschen von *Hyaena striata* abgelagerten, schwach moschusartig riechenden Fettmasse eine neue Säure der Hyänasäure.

(1) Ann. Ch. Pharm. CXXVII, 182; im Ausz. J. pr. Chem. XC, 316; Chem. Centr. 1864, 111; Bull. soc. chim. VI, 148; J. pharm. [3] XLV, 103. — (2) Jahresber. f. 1849, 347. — (3) Jahresber. f. 1853, 445. — (4) Ann. Ch. Pharm. CXXIX, 168; Zeitschr. Chem. Pharm. 1863, 622.

Hyänasäure. Reihe $C_{2n}H_{2n}O_4$, welche Er *Hyänasäure* nennt. Das blafsgelbe butterartige Fett bestand nur aus den Glyceriden von Hyäna-, Palmitin- und Oelsäure; es enthielt keine mit Wasserdämpfen flüchtige Säure. Die Trennung und Reindarstellung der im Fett nur in kleineren Mengen vorhandenen neuen Säure gründet sich auf ihre geringere Löslichkeit in Alkohol und darauf, dafs sie aus der heifsen, mit Essigsäure schwach angesäuerten alkoholischen Lösung durch essigs. Blei früher als die Palmitinsäure (die Oelsäure bleibt dabei ganz in Lösung) gefällt wird. Die *Hyänasäure*, $C_{50}H_{50}O_4$, gleicht am meisten der Cerotinsäure; sie ist nur wenig löslich in kaltem absolutem Alkohol und scheidet sich aus der Lösung in siedendem Alkohol in Körnern ab, die unter dem Mikroscope als Gruppen sehr feiner, meist gekrümmter Nadeln erscheinen; in Aether ist sie sehr leicht löslich. Beim Erwärmen wird sie lange vor dem Schmelzen wachsartig weich; bei 77 bis 78° tritt Schmelzung ein, bei 75° wird sie wieder wachsartig und erst bei mittlerer Temperatur hart und zerreiblich. Unter dem Mikroscop zeigt die erstarrte Säure dieselben Formen wie die aus Alkohol krystallisirte. Die alkoholische Lösung reagirt sauer. Die in Wasser unlöslichen Salze werden durch verdünnte Essigsäure nicht zersetzt; das Kali- und Natronsalz lösen sich nur in sehr wenig warmem Wasser klar auf, während bei geringer Verdünnung schon saures Salz gefällt wird; auch die in Wasser unlöslichen Salze werden durch Behandlung mit viel Wasser in saure Salze verwandelt. Das Kalksalz, $C_{50}H_{49}CaO_4$, ist ein weifses, bei 85 bis 90° schmelzbares, krystallinisches, nur wenig in heifsem Alkohol lösliches Pulver. Das Bleisalz, $C_{50}H_{49}PbO_4$, ist ein weifser, sehr voluminöser, in heifsem Alkohol ebenfalls sehr schwer löslicher Niederschlag. — Ob die Hyänasäure auch in dem Fett des Thieres überhaupt und nicht blofs in dem erwähnten Secret vorkommt, ist nicht mit Sicherheit entschieden.

Benzoësäure und deren Derivate. Benzoësäure-anhydrid.

Erhitzt man, nach H. Gal (1), 1 Aeq. Chlorbenzoyl und 1 Aeq. Aetzbaryt etwa 20 Stunden lang auf 140 bis 150°, so entsteht neben Chlorbaryum krystallinisch erstarrendes Benzoësäureanhydrid, $C_{28}H_{10}O_6$, welches oberhalb 300° destillirt. Offenbar bildet sich neben Chlorbaryum zuerst benzoës. Baryt und aus letzterem erst durch weitere Einwirkung des Chlorbenzoyls das Anhydrid. Ein Ueberschufs des Baryts bedingt Zersetzung der wasserfreien Säure. Auch auf Bleioxyd wirkt das Chlorbenzoyl bei 150° ein, jedoch mit weniger günstigem Erfolg.

Benzoyl-wasserstoff.

A. H. Church (2) hat das Verhalten des reinen Benzoylwasserstoffs gegen Natrium näher untersucht. Erwärmt man in einem langhalsigen Kolben mit aufgesetzter Kühlröhre eine entwässerte Mischung von 1 Th. Benzoylwasserstoff und 20 Th. Benzol (dem bei 100 bis 110° siedenden Theil des Steinkohlentheeröls) mit einem blanken Natriumkügelchen, so tritt ohne alle Gasentwickelung eine heftige, durch Abkühlen zu mäfsigende Reaction ein, bei welcher eine dunkelgrüne Natriumverbindung in Krusten sich ausscheidet. Statt des reinen Natriums wendet man zweckmäfsiger Natriumamalgam an; die neue Verbindung, deren Natriumgehalt der Formel $C_{14}H_6O_2, Na$ entspricht, wird dann in fast farblosen gallertartigen Flocken erhalten. Sofern diese Verbindung mit Wasser (oder Säuren) in Benzylalkohol, Benzoylwasserstoff und Natronhydrat zerfällt, nimmt Church an, sie bestehe aus Natriumbenzylat und Benzoylnatrium : $2(C_{14}H_6O_2Na) = \left.\begin{matrix}C_{14}H_7\\Na\end{matrix}\right\} O_2 + \left.\begin{matrix}C_{14}H_5O_2\\Na\end{matrix}\right\}$, von welchen ersteres bei der Einwirkung von Wasser den Benzylalkohol, letzteres den Benzoylwasserstoff liefere. Behandelt man die in Benzol suspendirte Natriumverbindung mit salz. Gas, so entsteht, neben

(1) In der S. 321 angef. Abhandl. — (2) Phil. Mag. [4] XXV, 522; Ann. Ch. Pharm. CXXVIII, 295; im Ausz. Bull. soc. chim. VI, 190.

Benzoylwasserstoff. regenerirtem Benzoylwasserstoff, Chlorbenzoyl von dem Siedepunkt 185°. Chlorbenzoyl erzeugt unter denselben Umständen neben Chlornatrium eine theilweise krystallinische Masse, deren Bestandtheile (Benzoyl und benzoës. Benzoyl?) nicht gut zu trennen sind. — Läfst man in einer Atmosphäre von Wasserstoff ein Gemenge von 10 Th. reinem Benzoylwasserstoff, 1 Th. Wasser und Natriumamalgam (5 Th. Natrium enthaltend) unter allmäligem Zusatz von noch 2 Th. Wasser und öfterem Schütteln 14 Tage lang auf einander einwirken, so bildet sich neben wässerigem Natron und benzoës. Natron eine halbfeste Masse, welche hauptsächlich aus Benzylalkohol und einer weifsen krystallinischen Substanz besteht. Letztere wird durch heifsen verdünnten Alkohol entzogen und durch Digeriren mit Natronlauge, Umkrystallisiren aus schwachem Weingeist, schliefslich aus heifsem Aether gereinigt. Church bezeichnet diese Verbindung als *Dicresol* und vermuthet, dafs dieselbe mit der Formel $C_{28}H_{16}O_4$ zu dem Benzylalkohol in derselben Beziehung stehe, wie das Benzoïn, $C_{28}H_{12}O_4$, zu dem Benzoylwasserstoff. Das Dicresol ist unlöslich in kaltem und nur wenig löslich in siedendem Wasser, aus welchem es sich in perlglänzenden Blättchen abscheidet. Es löst sich reichlicher in Benzol, in siedendem Aether und sehr leicht in heifsem Alkohol. Die Anwesenheit von Benzylalkohol vermehrt die Löslichkeit und verhindert die Krystallisation. In concentrirter Schwefelsäure löst es sich mit tief grüner Farbe; heifse Salpetersäure verwandelt es theils in Nitrobenzoësäure, theils in eine gelbe Nitroverbindung. Die heifse Lösung in Naphta entwickelt mit Kalium Wasserstoff, unter Bildung einer rothen Verbindung. Es schmilzt bei etwa 129°, erstarrt erst bei 70° und siedet unter theilweiser Zersetzung erst in sehr hoher Temperatur. Von dem Benzoïn unterscheidet sich das Dicresol durch den um 10° höheren Schmelzpunkt, die grüne Färbung mit Schwefelsäure und das indifferente Verhalten gegen Kalilauge. Durch Behandlung von

Benzoïn mit Natriumamalgam und Wasser entsteht ein wie es scheint mit dem Dicresol identischer Körper.

S. Feldhaus (1) folgert aus einer Reihe von Ihm angestellter Betrachtungen und Versuche, dafs bei der Spaltung des Amygdalins durch Emulsin keine freie Blausäure, sondern eine in der Wärme zersetzbare Verbindung von Blausäure und Benzoylwasserstoff entstehe, welche bei der Destillation zum gröfseren Theil unzersetzt übergehe. Von der hierbei gleichzeitig entstandenen Blausäure wird ein kleiner Theil in Cyanammonium umgesetzt, welches die in dem Destillat auftretende, aber durch etwas Säure zu verhütende Trübung bewirkt. In 100 Th. eines Bittermandelwassers wurden 0,684 cyanwasserstoffs. Benzoylwasserstoff, 0,016 freie Blausäure, 0,0135 Cyanammonium und 0,1186 freier Benzoylwasserstoff gefunden. — F. Schlagdenhauffen (2) empfiehlt zur Darstellung des Bittermandelwassers ein Verfahren, welches im Wesentlichen mit dem von Mich. Pettenkofer (3) angegebenen übereinstimmt, und J. B. Enz (4) hat einige Versuche über die Blausäuremenge angestellt, welche sich aus Zwetschenkernen erhalten läfst. Sofern ein dem der angewendeten Kerne gleiches Gewicht Destillat in der Unze 0,143 bis 0,220 Gran Blausäure enthielt, glaubt Er auf die Verwerthung der Zwetschenkerne zur Gewinnung von Amygdalin oder eines blausäurehaltigen Wassers aufmerksam machen zu müssen. Bittermandelwasser.

G. Fischer (5) hat eine bei der Einwirkung von rauchender Salpetersäure auf Toluol (bei der Darstellung von Nitrobenzol aus toluolhaltigem Benzol) entstehende, Paranitrobenzoësäure oder Nitrodracylsäure.

(1) Arch. Pharm. [2] CXIV, 38; CXVI, 41; Chem. Centr. 1863, 1085. — (2) Rép. chim. appliquée V, 379. — (3) Jahresber. f. 1862, 261. — (4) Vierteljahrsschr. pr. Pharm. XII, 57. — (5) Ann. Ch. Pharm. CXXVII, 137 (Berichtigung CXXX, 128); im Ausz. Zeitschr. Chem. Pharm. 1864, 151; J. pr. Chem. XC, 369; Chem. Centr. 1864, 3; Bull. soc. chim. VI, 144; Phil. Mag. [4] XXVII, 112.

Paranitrobenzoësäure oder Nitrodracylsäure.

mit der Nitrobenzoësäure isomere Säure, die *Paranitrobenzoësäure*, $C_{14}H_5(NO_4)O_4$, beschrieben. Es ist diefs dieselbe Säure, welche schon von Glenard und Boudault (1) beobachtet und als Nitrodracylsäure beschrieben wurde. Zu ihrer Darstellung schüttelt man das rohe Nitrobenzol mit verdünnter Natronlauge, neutralisirt die alkalische Lösung mit Salzsäure und krystallisirt die ausgeschiedenen Flocken unter Zusatz von Thierkohle um. Sie bildet gelbliche Blättchen, sublimirt in feinen Nadeln, löst sich leicht in Alkohol, Aether und siedendem Wasser, indem sie in letzterem einen zähen Schleim bildet, ohne zu einem klaren Oele zu schmelzen. Sie schmilzt bei 240° (die Nitrobenzoësäure bei 127°.) Das in Wasser leicht lösliche Kalksalz, $C_{14}H_4(NO_4)CaO_4 + 9HO$, krystallisirt in schönen grofsen Tafeln, welche über Schwefelsäure 8 Aeq. Wasser, das letzte Aeq. aber erst bei 150° verlieren. (Der nitrobenzoës. Kalk krystallisirt in undeutlichen Warzen mit 2 Aeq. Wasser, welche zwischen 130 und 190° entweichen.) Das Bleisalz, $C_{14}H_4(NO_4)PbO_4$ (bei 100°) und das Silbersalz bilden lange Nadeln. Sättigt man die kalte Lösung des paranitrobenzoës. Ammoniaks in concentrirtem Ammoniak mit Schwefelwasserstoff, so erzeugt Essigsäure in dem verdampften Filtrat einen krystallinischen Niederschlag von *Paramidobenzoësäure*, $C_{14}H_5(H_2N)O_4$, welche aus heifsem Wasser in gelblichen, stark glänzenden, haarförmigen Krystallen anschiefst, bei 197° schmilzt und sich von der in warzig gruppirten Nadeln krystallisirenden Amidobenzoësäure auch dadurch unterscheidet, dafs sie in Berührung mit Luft und Wasser sich nicht färbt. Leitet man in eine siedende Lösung von 1 Th. Paramidobenzoësäure in 120 bis 125 Th. Wasser (bei anderen Verhältnissen bilden sich andere Producte) einen langsamen Strom salpetriger Säure, bis die unter Ent-

(1) Ann. Ch. Pharm. XLVIII, 344.

wickelung von Stickgas dunkler gewordene Flüssigkeit braune, beim Verdampfen harzartig werdende Flocken absetzt, so erhält man bei einer gewissen Concentration des Filtrats Krystalle der mit der Oxybenzoësäure und Salicylsäure isomeren, von Saytzeff (S. 343) beschriebenen *Paraoxybenzoësäure*, $C_{14}H_6O_6 + 2HO$, mit der sie alle Eigenschaften theilt. Die Oxybenzoësäure, welche sich nach Fischer am sichersten aus sorgfältig gereinigter Amidobenzoësäure nach demselben Verfahren wie die Paraoxybenzoësäure gewinnen läfst, bildet wasserfreie mikroscopische quadratische Tafeln oder zu gröfseren Warzen gruppirte Krystalle, welche bei 200° schmelzen und sich beim Erhitzen kaum in Kohlensäure und Phenylalkohol zersetzen. — J. Wilbrand und F. Beilstein(1) sind bezüglich der durch Oxydation des Toluols entstehenden Säure im Wesentlichen zu demselben Resultat gekommen. Sie behalten den Namen *Nitrodracylsäure* bei, sofern Sie dieselbe wie die anderen unten beschriebenen Verbindungen als Derivate einer der Benzoësäure isomeren *Dracylsäure* betrachten. Zur Darstellung der Säure sättigt man rauchende Salpetersäure unter Abkühlung mit Toluol (2), erhält dann diese Mischung mit einem Ueberschufs von Salpetersäure 4 bis 5 Tage lang im Sieden, verdünnt mit Wasser, und schüttelt den Retorteninhalt, nach dem Abdestilliren der meisten Säure und des unangegriffenen Toluols, wiederholt mit verdünntem Ammoniak. Die ammoniakalische Lösung wird mit Salpetersäure übersättigt und die ausgeschiedene Säure durch mehrmaliges Lösen in Ammoniak, Fällen mit Säure und Umkrystallisiren aus Alkohol gereinigt. (In der Muttterlauge

Paranitrobenzoësäure oder Nitrodracylsäure.

(1) Ann. Ch. Pharm. CXXVIII, 257; Götting. Anzeigen 1863, 371; im Ausz. Zeitschr. Chem. Pharm. 1864, 153; Bull. soc. chim. VI, 191; vorläuf. Anz. Ann. Chem. Pharm. CXXVI, 255; Bull. soc. chim. V, 478. — (2) Nach der Angabe von Wilbrand u. Beilstein siedet das Toluol constant bei 111° (nicht bei 103°,7, wie Church fand).

Paranitrobenzoësäure oder Nitrodracylsäure.

bleibt eine löslichere, noch nicht näher untersuchte Säure.) Zusammensetzung und Schmelzpunkt der Nitrodracylsäure sind die auch von Fischer gefundenen. *Nitrodracyls. Ammoniak*, $C_{14}H_4(NO_4)(NH_4)O_4 + 4HO$, krystallisirt in schwach rosenrothen, leicht verwitternden Blättern, das *Natronsalz* in grofsen gelben Prismen, das *Magnesiasalz* in dicken rhomboëdrischen Krystallen, das *Kalksalz*, $C_{14}H_4(NO_4)CaO_4 + 8HO$, in farblosen Nadeln, das *Barytsalz*, $C_{14}H_4(NO_4)BaO_4 + 5HO$, in durchsichtigen gelben Säulen, das *Bleisalz*, $C_{14}H_4(NO_4)PbO_4$ und das *Silbersalz* in Nadeln. *Nitrodracyls. Aethyl*, $C_{14}H_4(NO_4)(C_4H_5)O_4$, wird durch Behandeln der alkoholischen Lösung der Säure mit salzs. Gas erhalten und krystallisirt aus Alkohol in grofsen, bei 57° schmelzenden, geruchlosen Blättern. *Nitrodracyls. Methyl*, $C_{14}H_4(NO_4)(C_2H_3)O_4$, bildet perlmutterglänzende farblose Blättchen und schmilzt bei 96°. Das aus dem Aether durch Erhitzen mit Ammoniak erhaltene *Nitrodracylsäureamid* löst sich nur wenig in kaltem Wasser, leichter in Alkohol und Aether und krystallisirt in farblosen Nadeln. — *Amidodracylsäure*, $C_{14}H_5(NH_2)O_4$ (Fischer's Paramidobenzoësäure), erhält man am leichtesten durch Behandeln von 1 Th. Nitrodracylsäure und etwas mehr als 2 Th. Zinn mit concentrirter Salzsäure und Verdampfen des Filtrats. Die in farblosen Blättern oder Säulen sich abscheidende Salzsäureverbindung, $C_{14}H_5(NH_2)O_4$, HCl, liefert durch Lösen in Ammoniak und Uebersättigen mit Essigsäure die freie Säure in röthlichen, verschlungenen Fäden, glänzenden Krystallbüscheln oder kleinen Rhomboëdern, welche bei 186 bis 187° schmelzen (1). Noch rascher erhält man dieselbe

(1) Nitrobenzoësäure liefert bei gleicher Behandlung mit Zinn und Salzsäure glänzende Krystallblätter eines Doppelsalzes, $C_{14}H_5(NH_2)O_4$, HCl + 2 SnCl, aus welchem durch successive Behandlung mit Schwefelwasserstoff, Ammoniak und Essigsäure wieder Amidobenzoësäure gewonnen wird. Mit Zink und Salzsäure entsteht aus Nitrobenzoësäure

durch Fällen der sauren Lösung mit überschüssigem kohlens. Natron und Ansäuren des Filtrats mit Essigsäure. Mit Kalihydrat erhitzt zerfällt die Amidodracylsäure sehr leicht (leichter als Amidobenzoësäure, schwieriger als Anthranilsäure) in Kohlensäure und Anilin. Wilbrand und Beilstein vermuthen, daſs die Carbanilsäure Chancel's (1) identisch mit Amidodracylsäure sei. *Azo-Amidodracylsäure*, $C_{28}H_{11}N_3O_8$, scheidet sich beim Uebergieſsen der kalt gesättigten Lösung der Amidodracylsäure mit salpetrigs. Aethyl (Alkohol, der mit salpetriger Säure gesättigt ist) als gelber krystallinischer Körper ab, der sich von der Grieſs'schen Diazobenzoë-Amidobenzoësäure (2) wesentlich durch nachstehendes Verhalten unterscheidet. Erwärmt man Azo-Amidodracylsäure mit concentrirter Salzsäure, so scheidet sich unter Gasentwickelung ein röthlicher krystallinischer Körper aus, der in weiſsen, dem Naphtalin ähnlichen Schuppen sublimirt. Er ist *Chlordracylsäure*, $C_{14}H_5ClO_4$, und unterscheidet sich von den isomeren Chlorbenzoësäuren dadurch, daſs der Schmelzpunkt fast mit dem Verflüchtigungspunkt zusammenfällt. Die von der Chlordracylsäure abfiltrirte Lösung enthält salzs. Amidodracylsäure. Beide entstehen nach der Gleichung : $C_{28}H_{11}N_3O_8 + HCl = C_{14}H_5ClO_4 + C_{14}H_7NO_4 + N_2$. Leitet man in die heiſse alkoholische Lösung der Azo-Amidodracylsäure vorsichtig salpetrige Säure, so entsteht nach der Gleichung : $C_{28}H_{11}N_3O_8 + 2\,C_4H_6O_2 + NHO_4 = 2\,C_{14}H_6O_4 + 2\,C_4H_4O_2 + 4\,HO + N_4$, eine von der Salylsäure verschiedene, vermuthlich aber mit der gewöhnlichen Benzoësäure identische Säure. Paranitrobenzoësäure oder Nitrodracylsäure.

Anissäure zerfällt, nach Versuchen von C. Saytzeff (3), Paraoxybenzoësäure.

ebenfalls Amidobenzoësäure (mit Zink und Aetznatron scheint ein intermediäres Product zu entstehen); Nitrodracylsäure wird von Zink und Salzsäure nicht angegriffen. — (1) Jahresber. f. 1849, 359. — (2) Jahresber. f. 1861, 407. — (3) Ann. Ch. Pharm. CXXVII, 129; im Ausz. Zeitschr. Chem. Pharm. 1864, 149; J. pr. Chem. XC, 369; Chem. Centr. 1864, 1; Bull. soc. chim. VI, 143; Phil. Mag. [4] XXVII, 111.

Paraoxybenzoësäure. bei 12 bis 16stündigem Erhitzen mit concentrirter wässeriger Jodwasserstoffsäure auf 125 bis 130⁰, entsprechend der Gleichung : $C_{16}H_8O_6 + HJ = C_2H_3J + C_{14}H_6O_6$, in Jodmethyl (von dem Siedepunkt 43⁰,8) und in eine mit der Salicylsäure isomere Säure, die *Paraoxybenzoësäure*. Nach dem Abdestilliren des Jodmethyls wird die anschiessende Säure durch Umkrystallisiren aus heifsem Wasser unter Zusatz von Thierkohle rein erhalten. Sie krystallisirt nach A. Knop's Bestimmungen in kleinen monoklinometrischen Prismen, von der Combination $\infty P . 0P . \infty P\infty$ mit annähernden Winkeln von $\infty P : \infty P = 140^0$ im orthodiagonalen Hauptschnitt; $\infty P\infty : \infty P = 110^0$; $0P : \infty P\infty = 105^0 30'$; $0P : \infty P = 85^0$; sie löst sich in 126 Th. Wasser von 15⁰, leichter in heifsem Wasser, Alkohol und in Aether, schmeckt sauer, enthält lufttrocken 2 Aeq. (2 HO) Wasser, wird bei 100⁰ wasserfrei, schmilzt bei 210⁰ unter theilweiser Zersetzung und erstarrt wieder bei 160 bis 170⁰. Von der (bei 159⁰ schmelzenden und in 1000 Th. Wasser löslichen) Salicylsäure unterscheidet sie sich noch dadurch, dafs sie mit Eisenchlorid einen gelben, im Ueberschufs löslichen Niederschlag (keine violette Färbung) giebt und beim Erhitzen sich weit leichter in Kohlensäure und Phenylalkohol zerlegt. Die ebenfalls isomere (aus Amidobenzoësäure mit salpetriger Säure erhaltene) Oxybenzoësäure krystallisirt in wasserfreien rechtwinkeligen Prismen, schmilzt bei 200⁰ und sublimirt auch bei raschem Erhitzen fast unverändert. Die Paraoxybenzoësäure bildet mit den Alkalien sehr leicht lösliche, schwer krystallisirbare, mit den alkalischen Erden wie mit Zink- und Cadmiumoxyd ebenfalls lösliche, gut krystallisirende Salze von der Formel $C_{14}H_5MO_6$. Das in grofsen deutlichen Rhomboëdern anschiefsende Cadmiumsalz enthält 4 Aeq. Wasser (4 HO); das Silbersalz, $C_{14}H_5AgO_6 + 5\,HO$, krystallisirt aus kochendem Wasser in langen Nadeln.

Azobenzoësäure. Eine concentrirte wässerige Lösung von nitrobenzoës.

Natron erwärmt sich, nach A. Strecker (1), mit Natriumamalgam, ohne dafs sich Wasserstoff entwickelt oder Ammoniak bildet. Nach vollendeter Einwirkung giebt die orangegelb gewordene Flüssigkeit mit verdünnter Schwefelsäure oder Essigsäure einen hellgelben, schleimigen, in der Siedehitze bei Gegenwart von Weingeist feinpulverig werdenden Niederschlag einer neuen stickstoffhaltigen Säure, der *Azobenzoësäure*. Dieselbe ist nach dem Trocknen hellgelb, unkrystallinisch, verliert bei 100 bis 170° nichts an Gewicht und schmilzt in höherer Temperatur unter Zersetzung. Sie löst sich nur sehr wenig in Wasser, Weingeist und Aether, wird aus der gelben Lösung in concentrirter Schwefelsäure durch Wasser unverändert gefällt und entwickelt mit verdünnter Schwefelsäure und Braunstein einen chinonartigen Geruch. Die Analyse der bei 100° getrockneten Säure entspricht der Formel $C_{28}H_{10}N_2O_8 + HO$; als einfachster Ausdruck ergiebt sich aber für die trockene Säure die Formel $C_{14}H_5NO_4$, wonach sich ihre Bildung nach der Gleichung : $C_{14}H_5(NO_4)O_4 + 4Na = C_{14}H_5NO_4 + 4NaO$ erklärt. In Ammoniak, in ätzenden und kohlens. Alkalien löst sich die Säure mit citronengelber Farbe auf; die ammoniakalische Lösung hinterläfst beim Verdunsten ein in Wasser unlösliches saures Ammoniaksalz. In concentrirten wässerigen Alkalien sind die Alkalisalze der Säure nicht löslich, wefshalb sich bei der Behandlung einer concentrirten Lösung von nitrobenzoës. Natron mit Natriumamalgam ein flockig krystallinischer, in Wasser löslicher Niederschlag von azobenzoës. Natron bildet. *Azobenzoës. Baryt*, $C_{14}H_4BaNO_4 + 5HO$, ist ein citron- oder orangegelber körniger, in Wasser und Weingeist fast unlöslicher Niederschlag, der bei 100° 4 Aeq. Wasser verliert. Das bei 140° getrocknete Salz entspricht

Azobenzoësäure.

(1) Ueber eine neue Klasse organischer Stickstoffverbindungen (als Beilage einer acad. Festschrift), Tübingen 1863; Ann. Ch. Pharm. CXXIX, 129; Zeitschr. Chem. Pharm. 1863, 669; J. pr. Chem. XCI, 129.

Azobenzoësäure. der Formel $2\,C_{14}H_4BaNO_4 + HO$. Auch das eben so schwer lösliche Kalksalz scheint bei 140° noch $^1/_2$ Aeq. Wasser zu enthalten. Das Silbersalz, $C_{14}H_4AgNO_4$, ist ein gelblichweifser, etwas gallertartiger oder (in der Siedehitze gefällt) pulveriger, nicht in Wasser aber leicht in Ammoniak löslicher Niederschlag. *Azobenzoës. Aethyl*, $C_{14}H_4(C_4H_5)NO_4$, erhält man durch Reduction von Nitrobenzoësäureäther mittelst Natriumamalgam in alkoholischer, stets etwas freie Essigsäure enthaltender Lösung, Ausfällen mit Wasser und Umkrystallisiren des mit wässerigem Ammoniak gewaschenen Niederschlags aus kochendem Weingeist. Die Verbindung krystallisirt in langen, goldgelben Nadeln, schmilzt wenige Grade unter dem Siedepunkt des Wassers, erstarrt wieder krystallinisch, ist nicht unzersetzt flüchtig und löst sich nicht in Wasser, aber leicht in warmem Weingeist oder Aether. Durch Behandlung mit weingeistigem Kali entsteht azobenzoës. Kali; mit weingeistigem Ammoniak bilden sich gelbliche Blättchen des Amids, das neben anderen Producten auch aus Nitrobenzamid bei Einwirkung von Natriumamalgam erhalten wird. Beim Glühen mit Natronkalk entwickeln die Azobenzoësäure und ihre Salze nur die Hälfte ihres Stickstoffgehalts als Ammoniak. Von der ihr nahe verwandten Diazobenzoë-Amidobenzoësäure (1), $C_{28}H_{11}N_3O_8$, unterscheidet sich die Azobenzoësäure durch ihr Verhalten gegen Salzsäure oder Schwefelsäure, durch welche letztere keine Veränderung erleidet, während die erstere unter Entwickelung von Stickstoff zersetzt wird. Vermischt man eine siedende Lösung von Azobenzoësäure in überschüssiger Natronlauge mit Eisenvitriol, so scheidet sich Anfangs Eisenoxydhydrat, dann schwarzes Eisenoxyduloxyd ab und das Filtrat giebt auf Zusatz von Säuren einen gelblichweifsen Niederschlag, der aus einer neuen Säure, der *Hydrazobenzoësäure*, besteht. Dieselbe hat bei 100° getrock-

(1) Vgl. Jahresber. f. 1861, 407.

net die Formel $C_{14}H_6NO_4$ oder richtiger $C_{28}H_{12}N_2O_8$. Sie ist unlöslich in Wasser, schwer löslich in heifsem Weingeist und wird aus letzterem durch Wasser in gelblich-weifsen Flocken gefällt. Mit Ammoniak oder wässerigen Alkalien bildet sie gelbliche Lösungen, welche an der Luft unter Aufnahme von Sauerstoff in azobenzoës. Salze übergehen. Aus der warmen und concentrirten ammoniakalischen Lösung der Säure scheiden sich auf Zusatz von Chlorbaryum orangerothe Krystalle ab, welche im Wesentlichen aus dem Barytsalz $C_{14}H_5BaNO_4$ bestehen; durch salpeters. Silber entsteht ein gelblicher Niederschlag, der sehr rasch unter Bildung von Azobenzoësäure schwarz wird. Mit starker Salzsäure zerfällt die Hydrazobenzoësäure in der Siedehitze nach der Gleichung: $2\,C_{14}H_6NO_4 = C_{14}H_5NO_4 + C_{14}H_7NO_4$ in Azobenzoësäure, welche als gelbes Pulver niederfällt, und in Amidobenzoësäure, welche in Verbindung mit Salzsäure beim Verdunsten krystallisirt. Die Hydrazobenzoësäure bildet sich auch (neben Azo- und Amidobenzoësäure) bei der Behandlung von Nitrobenzoësäure mit überschüssigem Natriumamalgam; ebenso verwandelt sich die Azobenzoësäure in ammoniakalischer (nicht in saurer) Lösung in Berührung mit Zink leicht und vollständig in Hydrazobenzoësäure. Während in den von Griefs beschriebenen Verbindungen 3 At. Wasserstoff durch 1 At. Stickstoff vertreten sind, betrachtet Strecker die Azobenzoësäure mit der Formel $\left.\begin{matrix}C_{14}H_4NO_2\\H\end{matrix}\right\}O_2$ als Benzoësäure, in der 1 At. Wasserstoff durch 1 At. Stickstoff ersetzt ist. Durch Einwirkung von Natriumamalgam auf Nitrohippursäure bildet sich, neben Glycocoll, ebenfalls Azobenzoësäure. — Die von Alexejeff durch Einwirkung von Natriumamalgam auf Nitranisinsäure erhaltene Säure $C_{16}H_7NO_6$ (1) bezeichnet Strecker als Azoanisinsäure. —

Azobenzoësäure.

(1) Im Jahresber. f. 1861, 269 ist für diese Säure die Formel $C_{32}H_{14}N_2O_{14}$ angenommen.

Hypothesen über die Constitution der s. g. Azoverbindungen sind von E. Erlenmeyer (1) aufgestellt worden.

Hippursäure. Bei der Destillation von Hippursäure mit wasserfreiem Kalk entsteht nach K. Kraut (2), wie bei der Destillation der Säure für sich, unter Verkohlung des Rückstandes Benzonitril und Ammoniak. Erhitzt man dagegen Hippursäure mit 3 Th. Barythydrat, so geht (ohne Abscheidung von Kohle) Benzol, Ammoniak und viel Methylamin über. — J. Maier (3) hat, im Anschlufs an die Angaben von Schwarz (4), einige weitere Versuche über die Oxydationsproducte der Hippursäure mitgetheilt. Behandelt man ein breiartiges Gemenge von Hippursäure mit verdünnter Schwefelsäure und Bleihyperoxyd nach 12-24stündigem Stehen zuerst mit kaltem Wasser, dann mit Weingeist, so liefert die verdunstete weingeistige Lösung einen Rückstand, der nach der Entfernung von Benzoësäure und Hippursäure durch kohlens. Natron, an siedendes Wasser Hipparin abgiebt, während Hipparaffin ungelöst bleibt. Das *Hipparaffin*, $C_{16}H_7NO_2$, krystallisirt in weifsen, seideglänzenden Nadeln, welche bei 210° schmelzen und schon unter 100° sublimiren. Es ist unlöslich in kaltem Wasser und in Kalilauge, wenig löslich in heifsem Wasser, leicht löslich in Weingeist, Aether, concentrirter Schwefelsäure und Salpetersäure und wird durch Wasser aus den Lösungen in Säuren nicht wieder gefällt. Mit Bleihyperoxyd und verdünnter Schwefelsäure wird in der Wärme aller Kohlenstoff zu Kohlensäure oxydirt, rauchende Salpetersäure erzeugt Benzoësäure. Beim Erhitzen in salzs. Gas auf 200° bis 220° destillirt ein farbloses, krystallinisch erstarrendes Oel. Mit Kalihydrat entwickelt es erst beim

(1) Zeitschr. Chem. Pharm. 1863, 678. — (2) Arch. Pharm. [2] CXVI, 39; im Ausz. Zeitschr. Chem. Pharm. 1863, 360; Chem. Centr. 1863, 1040. — (3) Ann. Ch. Pharm. CXXVII, 161; im Ausz. J. pr. Chem. XC, 320; Chem. Centr. 1864, 78; Bull. soc. chim. VI, 147. — (4) Jahresber. f. 1850, 411.

Schmelzen Ammoniak. Das *Hipparin*, $C_{16}H_9NO_4$, krystallisirt in großen, seideglänzenden, fächerförmig vereinigten Nadeln, schmilzt bei 45°,7, erstarrt bei etwa 20° und löst sich leicht in Weingeist, Aether und kochendem Wasser. Als Oxydationsproducte der Hippursäure kennt man demnach : Hippursäure.

Hippursäure	Hipparin	Hipparaffin	Benzamid	Benzoësäure
$C_{18}H_9NO_6$	$C_{16}H_9NO_4$	$C_{16}H_7NO_2$	$C_{14}H_7NO_2$	$C_{14}H_6O_4$.

Gaultheriaöl zersetzt sich, nach E. Lautemann (1), beim Einleiten von gasförmiger Jodwasserstoffsäure entsprechend der Gleichung : $C_{14}H_5(C_2H_3)O_6 + HJ = C_2H_3J + C_{14}H_6O_6$ in krystallinisch sich ausscheidende Salicylsäure und in Jodmethyl, welches im Wasserbad überdestillirt werden kann. Andere zusammengesetzte Aether, wie benzoës. Methyl, valerians. Aethyl verhalten sich analog gegen Jodwasserstoff. Salicylsäure.

Salicylige Säure verwandelt sich, nach A. Reinecke und F. Beilstein (2), in Berührung mit Natriumamalgam und Wasser ohne Wasserstoffentwickelung in Saligenin, identisch in allen seinen Eigenschaften mit dem aus Salicin erhaltenen. Salicylige Säure.

Die nach dem Verfahren von Cahours (3) durch Einwirkung von rauchender Salpetersäure auf Nitranissäure dargestellte Chrysanissäure ist nach W. Kellner und F. Beilstein (4) der Formel $C_{14}H_5(NO_4)_3$ entsprechend zusammengesetzt. Cahours hatte die Formel $C_{14}H_5(NO_4)_3O_2$ aufgestellt, wonach diese Säure mit Trinitrocresol identisch sein konnte. Das in heißem Wasser leicht lösliche *Ammoniaksalz*, $C_{14}H_4(NH_4)(NO_4)_3$, krystallisirt in hellbraunen Chrysanissäure.

(1) Ann. Ch. Pharm. CXXV, 13; Zeitschr. Chem. Pharm. 1863, 49; Bull. soc. chim. V, 263. — (2) Ann. Ch. Pharm. CXXVIII, 179; Göttinger Nachrichten 1863, 280; Chem. Centr. 1864, 207; Bull. soc. chim. VI, 366. — (3) Jahresber. f. 1849, 406. — (4) Ann. Ch. Pharm. CXXVIII, 164; Göttinger Nachrichten 1863, 275; Zeitschr. Chem. Pharm. 1863, 657; Chem. Centr. 1864, 189; Bull. soc. chim. VI, 378.

Chrysanissäure.

Nadeln; das *Silbersalz*, $C_{14}H_4Ag(NO_4)_3$, ist ein voluminöser gelber Niederschlag; der *Aethyläther*, $C_{14}H_4(C_4H_5)(NO_4)_3$, bildet sich beim Behandeln der alkoholischen Lösung der Säure mit salzs. Gas und krystallisirt aus Alkohol in grofsen goldglänzenden Blättern, welche in der Flüssigkeit suspendirt einen himmelblauen Schiller zeigen. Als β Chrysanissäure bezeichnen Kellner und Beilstein eine neben der gewöhnlichen Säure sich bildende und kaum von ihr verschiedene Modification, deren Ammoniaksalz nicht braun, sondern gelb ist und welche nach der Umwandlung in das Kalksalz die Eigenschaften der gewöhnlichen Chrysanissäure annimmt. Mit Trinitrotoluol (vgl. dieses) ist die Chrysanissäure isomer, aber nicht identisch. — *Amidochrysanissäure*, $C_{14}H_5(NH_2)(NO_4)_2$, entsteht durch Behandlung der alkoholischen, mit Ammoniak übersättigten Lösung der Säure mit Schwefelwasserstoff; sie krystallisirt in rothen mikroscopischen Krystallen, die sich leicht in Alkohol, nur schwer in heifsem Wasser und gar nicht in Aether lösen. Das *Ammoniaksalz*, $C_{14}H_4(NH_4)(NH_2)(NO_4)_2$, bildet granatrothe monoklinometrische Prismen, mit domatischer Zuschärfung der Enden, deren Verhältnifs der Klinodiagonale zur Orthodiagonale zur Hauptaxe von Lang = 1,0730 : 1 : 1,1809 mit dem schiefen Axenwinkel = 77°32′ bestimmt worden ist. Das Kalisalz krystallisirt, wie auch das Barytsalz, in rothen Nadeln; Metallsalze erzeugen in dem amidochrysaniss. Ammoniak orangefarbene oder gelbe Niederschläge. *Azoamidochrysanissäure*, $C_{14}H_4N_2(NO_4)_2$, scheidet sich beim Einleiten von salpetriger Säure in die alkoholische Lösung der Amidochrysanissäure als messinggelber krystallinischer Körper ab, der sich leicht in heifsem Alkohol löst und beim Kochen mit Säuren nicht zersetzt. In Ammoniak löst sich derselbe unter Entwickelung von Stickgas mit rother Farbe und durch Säuren wird dann eine aus heifsem Wasser in gelben Blättchen krystallisirende Verbindung von der Formel $C_{28}H_{10}N_2(NO_4)_4O_2 = C_{14}H_4(NO_4)_2N_2 + C_{14}H_6(NO_4)_2O_2$ gefällt. — Erlen-

meyer (1) sucht die Constitution der Chrysanissäure mit der Formel $NO_2[C_{14}H_4(NO_4)_2]''O_2H$ auf die der Salpetersäure NO_4, O_2H, des Nitroforms $NO_2[C_2(NO_4)_2]O_2H$ u. s. w. zurückzuführen.

A. Schmitt (2) hat gefunden, dafs dampfförmiges Brom bei gewöhnlicher Temperatur wie bei 100° in einem solchen Verhältnifs von Zimmtsäure absorbirt wird, dafs ohne Bildung von Bromwasserstoff die Säure $C_{18}H_8Br_2O_4$ entsteht. Flüssiges Brom wird von der Säure in geringerem Verhältnifs aufgenommen (sofern ein Theil Zimmtsäure unverändert bleibt) und beim Erhitzen auf 100° in zugeschmolzener Röhre erzeugt sich Bromwasserstoff. Die Säure $C_{18}H_8Br_2O_4$ ist unlöslich in kaltem Wasser, leicht löslich in Aether und in Alkohol, krystallisirt aus letzterem in farblosen rhombischen Blättchen, schmeckt bitter und ist nicht unzersetzt schmelzbar. Das durch Sättigen der alkoholischen Lösung der Säure mit Barytwasser und Verdunsten im leeren Raum erhaltene, leicht zersetzbare Barytsalz, $C_{18}H_7BaBr_2O_4$, löst sich leicht in Wasser, Alkohol und Aether und krystallisirt in mikroscopischen vierseitigen Platten; das in ähnlicher Weise dargestellte, etwas beständigere Natronsalz, $C_{18}H_7NaBr_2O_4$, wird durch Eisenchlorid, Bleizucker, Zinnchlorid und salpeters. Quecksilberoxydul gefällt. Erhitzt man die freie Säure mit Wasser zum Sieden, so geht ein neutrales, bromhaltiges, nach Hyacinthen riechendes Oel über, welches im Mittel 50,9 pC. C, 4,0 pC. H und 43,4 pC. Br enthält. Die zurückbleibende Flüssigkeit setzt einen krystallinischen, schwer rein zu erhaltenden Körper ab, von welchem Schmitt vermuthet, er habe eine der Formel $C_{18}H_9BrO_4$ entsprechende Zusammensetzung. Durch Einwirkung von Natriumamalgam wird die bromhaltige Säure $C_{18}H_8Br_2O_4$ leicht Zimmtsäure.

(1) Zeitschr. Chem. Pharm. 1868, 665. — (2) Ann. Ch. Pharm. CXXVII, 319; im Ausz. Chem. Centr. 1864, 33; Bull. soc. chim. VI, 194; vorl. Anzeige Ann. Ch. Pharm. CXXVI, 254.

Zimmtsäure. zersetzt, indem, neben Bromwasserstoff, zwei durch verdünnte Schwefelsäure abscheidbare Säuren entstehen. Die eine dieser Säuren, das Hauptproduct, hat die Formel $C_{18}H_{10}O_4$ und steht demnach zwischen der Toluyl- und Cuminsäure; sie wird von Schmitt als *Cumoylsäure* bezeichnet. Sie ist unlöslich in Wasser, schmilzt beim Erwärmen damit, erstarrt wieder krystallinisch und verflüchtigt sich ohne Zersetzung. Das Product der Einwirkung von Bromdampf auf Zimmtsäure wäre dann *Dibromcumoylsäure*. Die zweite in geringerer Menge entstehende Säure ist löslich in Wasser und krystallisirt in grofsen vierseitigen Nadeln. Ihre Zusammensetzung ist nicht ermittelt. — E. Erlenmeyer (1) theilt mit, dafs die im Jahresber. f. 1862, 268 erwähnte, durch Einwirkung von Natriumamalgam auf Zimmtsäure entstehende Säure, die *Homotoluylsäure*, nach der Formel $C_{18}H_{10}O_4$ zusammengesetzt und mit Schmitt's Cumoylsäure identisch sei. Der sich sehr leicht bildende Aether dieser Säure, $C_{18}H_9(C_4H_5)O_4$, ist eine schwere, angenehm obstartig riechende Flüssigkeit von dem Siedepunkt 243° bis 244°. Auch Erlenmeyer beobachtete, dafs Bromdampf von der Zimmtsäure allmälig ohne Bildung von Bromwasserstoff absorbirt wird. Bei Gegenwart von Wasser findet diefs für einen Theil der Säure zwar auch statt, aber ein anderer Theil verwandelt sich in einen ölartigen Körper, der wie es scheint neben Bittermandelöl eine Verbindung enthält, welche dem von Stenhouse (2) durch Einwirkung von Chlor auf Zimmtsäure erhaltenen Oel entspricht.

Eugetinsäure. H. Scheuch (3) hat aus der im Nelkenöl enthaltenen, mit dem Thymol $C_{20}H_{14}O_2$ verwandten Nelkensäure (Eugensäure), $C_{20}H_{12}O_4$, durch Behandlung mit Natrium

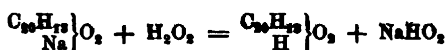
(1) Zeitschr. Chem. Pharm. 1863, 307; Chem. Centr. 1863, 930; Phil. Mag. [4] XXVII, 111. — (2) Ann. Ch. Pharm. LVII, 79. — (3) Ann. Ch. Pharm. CXXV, 14; Zeitschr. Chem. Pharm. 1863, 50; Bull. soc. chim. V, 385; Chem. Centr. 1863, 492.

im Kohlensäurestrom eine neue Säure, die *Eugetinsäure* dargestellt. Das rohe Nelkenöl enthält aufser Eugensäure und einem Kohlenwasserstoff auch Salicylsäure; letztere wahrscheinlich im ätherificirten Zustande. Man kocht zur Darstellung der reinen Eugensäure das Nelkenöl mit Natronlauge bis zur Entfernung des Kohlenwasserstoffs, entzieht dem durch Salzsäure ausgeschiedenen, beim Erhitzen auf 100° von der Salzlösung sich leichter trennenden Oel die noch beigemengte Salicylsäure durch wiederholte Behandlung mit kohlens. Ammoniak und unterwirft die dunkel gefärbte Eugensäure der Destillation. Der von 250° an übergehende Theil ist die reine Säure. Löst man unter fortwährendem Durchleiten von trockener Kohlensäure in der zuletzt gelinde erwärmten Säure etwa 1½ pC. Natrium, so erstarrt das Product beim Erkalten zu einer festen Masse, welche neben unveränderter Säure eugenoxydkohlens. Natron, $C_{20}H_{11}NaO_4, C_2O_4$ (das isomere Natronsalz der Eugetinsäure) enthält. In warmem Wasser gelöst und mit Salzsäure angesäuert liefert dieselbe unter Kohlensäureentwickelung (sofern die Eugenoxydkohlensäure zersetzt wird) ein öliges Gemenge von Eugensäure und Eugetinsäure, welchem die letztere durch wiederholtes Schütteln mit wässerigem kohlens. Ammoniak entzogen wird. Aus der unter Zusatz von festem kohlens. Ammoniak verdampften Lösung erhält man durch Zersetzen mit Salzsäure, Schütteln mit Aether und Umkrystallisiren des beim Verdunsten des Aethers bleibenden Rückstands die Eugetinsäure rein. Ihre Zusammensetzung entspricht der Formel $C_{22}H_{12}O_8$. Sie krystallisirt aus Wasser in dünnen farblosen Prismen, schmilzt bei 124°, reagirt schwach sauer, löst sich leicht in Alkohol und Aether und färbt sich, wie die analog entstehende Thymotinsäure, in wässeriger Lösung mit Eisenchlorid tief königsblau. Beim Erhitzen zerfällt sie, wie die analogen Säuren, in Eugensäure und Kohlensäure. Für die Bildung der Eugetinsäure giebt

Eugetinsäure.

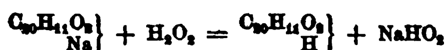
Sahenach die Gleichung : $C_{20}H_{12}O_4 + Na + C_2O_4 = C_{20}H_{11}NaO_4, C_2O_3, O_2 + H$.

Cuminol. Nach Gerhardt entwickelt das Cuminol (Cumylwasserstoff) beim Erhitzen mit Kalium Wasserstoff unter Bildung von Cumylkalium : $2(C_{20}H_{11}O_2, H) + K_2 = 2(C_{20}H_{11}O_2, K) + H_2$. A. H. Church (1) giebt an, dafs sich beim Erhitzen von Kalium oder Natrium mit Cuminol auf den Siedepunkt des letzteren allerdings Wasserstoff entwickele, aber weit weniger als der vorstehenden Gleichung entspricht und als Folge einer tiefer gehenden unregelmäfsigen Zersetzung. Erwärmt man dagegen eine Mischung von Cuminol und Benzol (oder einem anderen Kohlenwasserstoff des Steinkohlentheeröls) mit Natriumamalgam, so entstehen die Natriumverbindungen des Cuminalkohols und des Cumyls in äquivalenten Mengen. Durch Wasser werden beide entsprechend den Gleichungen :



$$\left.\begin{matrix}C_{20}H_{13}\\Na\end{matrix}\right\}O_2 + H_2O_2 = \left.\begin{matrix}C_{20}H_{13}\\H\end{matrix}\right\}O_2 + NaHO_2$$

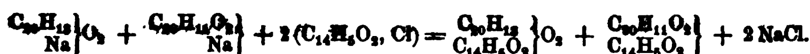
und



$$\left.\begin{matrix}C_{20}H_{11}O_2\\Na\end{matrix}\right\} + H_2O_2 = \left.\begin{matrix}C_{20}H_{11}O_2\\H\end{matrix}\right\} + NaHO_2$$

wieder in Cuminalkohol und Cumylwasserstoff zerlegt. Der so erhaltene, bei 244° siedende Cuminalkohol ist identisch mit dem in kleiner Menge im Kümmelöl vorkommenden und mit dem aus Cuminol mittelst alkoholischer Kalilösung dargestellten. Neben Cuminalkohol und Cumylwasserstoff entsteht noch ein dritter, zäher, ölartiger, oberhalb 300° siedender Körper, identisch wie es scheint mit Gerhardt's Cumyl. Leichter erhält man dieses, neben cumins. Cumenyl, durch Behandlung des Products der Einwirkung von Natrium auf Cuminol mit Chlorcumyl. Wendet man statt des letzteren Chlorbenzoyl an, so entsteht benzoës. Cumenyl und Cumylbenzoyl nach der Gleichung :

(1) In der S. 837 angef. Abhandl.



$\left.\begin{matrix}C_{20}H_{12}\\Na\end{matrix}\right\}O_2 + \left.\begin{matrix}C_{20}H_{11}O_2\\Na\end{matrix}\right\} + 2(C_{14}H_5O_2, Cl) = \left.\begin{matrix}C_{20}H_{12}\\C_{14}H_5O_2\end{matrix}\right\}O_2 + \left.\begin{matrix}C_{20}H_{11}O_2\\C_{14}H_5O_2\end{matrix}\right\} + 2\,NaCl.$

F. Sestini (1) hat gezeigt, daſs die Löslichkeit des oxals. Kupferoxyds in salpetersäurehaltigem Wasser mit dem Säuregehalt des letzteren zunimmt. 50 CC. Wasser mit 1 CC. Säure lösen 0,063 Grm. und 50 CC. mit 20 CC. Säure 0,271 Grm. oxals. Kupferoxyd. Oxalsäure.

Attfield (2) fand, daſs der (nach einer Beobachtung von Robbins) in einer gemischten wässerigen Lösung von Blausäure und Wasserstoffhyperoxyd nach etwa 10 Tagen sich abscheidende, krystallinische Niederschlag aus Oxamid besteht. Er erklärt die Bildung desselben durch die Gleichung : $2\,HO_2 + 2\,C_2NH = C_4H_4N_2O_4$. Oxamid bildet sich nach Attfield auch beim Erhitzen eines Gemenges von Manganhyperoxyd und Cyankalium mit wenig Schwefelsäure. Auf Cyanäthyl scheint Wasserstoffhyperoxyd nicht einzuwirken. Oxamid.

W. Heintz (3) giebt über Darstellung und Eigenschaften der Aethyl- und Diäthyloxaminsäure Folgendes an : Die bei der Einwirkung der Aethylbasen auf Oxaläther nach dem Auskrystallisiren des Diäthyloxamids erhaltene Mutterlauge wird mit Aetzkalk gesättigt und der gefällte oxals. Kalk mit Wasser ausgekocht. Das Filtrat setzt (durch Sublimation oder Behandlung mit Alkohol von beigemengtem Diäthyloxamid zu befreienden) äthyloxamins. Kalk in prismatischen Krystallen ab, während das diäthyloxamins. Salz in Lösung bleibt. Der *äthyloxamins. Kalk*, $\left.\begin{matrix}N(C_4O_4, C_4H_5, H)\\Ca\end{matrix}\right\}O_2 + 2\,HO$, verliert bei Aethyl- und Diäthyl-Oxaminsäure.

(1) Zeitschr. anal. Chem. II, 21; Chem. Centr. 1863, 1088. — (2) Chem. Soc. J. [2] I, 94; Chem. News VII, 155; im Ausz. Ann. Ch. Pharm. CXXVIII, 128; Zeitschr. Chem. Pharm. 1863, 289, 453; J. pr. Chem. XC, 473 [wo irrthümlich A. Field (statt Attfield) als Verf. genannt ist]; Chem. Centr. 1863, 895; Bull. soc. chim. 1864, 39; J. pharm. [3] XLV, 318. — (3) Ann. Ch. Pharm. CXXVII, 43; Chem. Centr. 1864, 57; Bull. soc. chim. VI, 31.

Aethyl- und Diäthyl-Oxaminsäure.

100 bis 110° nur langsam das Krystallwasser, löst sich nicht in Aether, kaum in Alkohol und nur schwer in Wasser; 100 Th. Wasser von 17°,5 lösen 3,17 Th. Salz. Zersetzt man die kochende Lösung mit unzureichender Oxalsäure, so liefert das im Wasserbad in einer mit Papier bedeckten Schale verdampfte Filtrat die *Aethyloxaminsäure*, $N, C_4O_4, C_4H_5, \left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}O_2$, als wolliges, aus biegsamen Nadeln bestehendes Sublimat. Die Säure löst sich leicht in Wasser, Alkohol und Aether, reagirt stark sauer, schmilzt bei 120° und krystallisirt beim freiwilligen Verdunsten der wässerigen Lösung in übereinander gelagerten sechsseitigen Tafeln mit zwei Winkeln von 108° und vier von 126°. Durch Kalilauge wird sie sehr leicht, durch Säuren schwieriger unter Bildung von Oxalsäure und einer flüchtigen Base zersetzt; Ammoniak bewirkt keine Zersetzung. — Bei weiterer Concentration der Lösung, aus welcher der äthyloxamins. Kalk krystallisirte, setzt sich *diäthyloxamins. Kalk*, $N, C_4O_4, \left.\begin{matrix}(C_4H_5)_2\\Ca\end{matrix}\right\}O_2 + 2\,HO$, in warzigen Krystalldrusen ab, welche durch Umkrystallisiren aus Alkohol zu reinigen sind. Das Salz wird bei 100 bis 110° wasserfrei. Mit Oxalsäure zersetzt liefert es die *Diäthyloxaminsäure*, $N, C_4O_4, \left.\begin{matrix}(C_4H_5)_2\\H\end{matrix}\right\}O_2$, welche schon bei 100° in langen Nadeln langsam sublimirt, zweckmäfsig aber durch Krystallisation aus Aether gereinigt wird. Sie löst sich leicht in Alkohol, Aether und Wasser, krystallisirt aus letzterem in grofsen schiefen rhombischen Säulen von 106°28′, schmilzt etwas über 80° und verhält sich gegen Alkalien und Säuren analog wie die Aethyloxaminsäure.

Mellithsäure.

H. Kolbe (1) hat nachstehende, Seine Ansicht über die chemische Constitution der Mellithsäure und einiger ihrer Derivate ausdrückende Formeln zu begründen gesucht:

(1) Ann. Ch. Pharm. CXXV, 201 (vgl. auch Ann. Ch. Pharm. CXXVI, 125); Chem. Centr. 1863, 978.

Mellithsäure.

Mellithsäure	Paramid	Argentammon-Argento-Paramid
$2HO, C_8O_4, O_2$	$\left.\begin{matrix}(C_8O_4)_3\\H_3\end{matrix}\right\}N_2$	$\left.\begin{matrix}(C_8O_4)_3\\(H_3Ag)N\\Ag\end{matrix}\right\}N_2$
Euchronsäure	Euchron	Paramidsäure
$\left.\begin{matrix}(C_8O_4)_3\\H_3\end{matrix}\right\}N_2, O_2, 2HO$	$\left.\begin{matrix}(C_8O_4)_3\\H_3\end{matrix}\right\}N_2, O, HO$	$\left.\begin{matrix}(C_8O_4)_3\\H_3\end{matrix}\right\}N_2, (H_2N)O, HO.$

A. Kekulé (1) und C. Weltzien (2) bemerken hierzu, dafs die für die Euchronsäure gewählte Formel nur in der Form sich unterscheide von der schon früher von Weltzien (3) wie von Limpricht (4) aufgestellten. Bezüglich des als Imid der Mellithsäure zu betrachtenden Paramids hält Weltzien die Formel $\left.\begin{matrix}C_8O_4\\H\end{matrix}\right\}N$ für die richtigere.

Carballylsäure.

M. Simpson (5) hat durch Zersetzung von Tricyanallyl mit Kali eine neue dreibasische Säure von der Formel $C_{12}H_8O_{12}$ erhalten. Kekulé (6) bezeichnet sie als *Carballylsäure*. Man erhitzt 1 Aeq. Tribromallyl, $C_6H_5Br_3$, und 3 Aeq. reines Cyankalium mit viel Alkohol 16 Stunden lang in einer verschlossenen Flasche auf 100° und kocht dann die abgegossene alkoholische Lösung mit Kalihydrat, so lange sich noch Ammoniak entwickelt. Nach dem Abdestilliren des Alkohols wird das bleibende Kalisalz mit Salpetersäure zersetzt, die eingetrocknete Masse mit Alkohol ausgezogen und die nach dem Verdunsten des Alkohols bleibende Säure zuerst in das Ammoniaksalz und dann in das schwer lösliche Silbersalz umgewandelt. Durch Zersetzung des letzteren mit Schwefelwasserstoff

(1) Ann. Ch. Pharm. CXXV, 375; Chem. Centr. 1863, 981. — (2) Ann. Ch. Pharm. CXXVI, 122; Chem. Centr. 1863, 981; Bull. soc. chim. V, 180. — (3) System. Zusammenstellung organ. Verb. 198. — (4) Lehrb. d. org. Chem. 1096. — (5) Lond. R. Soc. Proc. XII, 236; Ann. ch. phys. [3] LXVIII, 217; Bull. soc. chim. V, 508; Chem. Centr. 1863, 494; Zeitschr. Chem. Pharm. 1863, 233; J. pr. Chem. LXXXVIII, 312; Ann. Ch. Pharm. CXXVIII, 351. — (6) Lehrb. d. org. Chem. II, 187.

Carballylsäure.

erhält man die Säure rein. Sie ist krystallisirbar, löst sich leicht in Wasser, Alkohol und Aether, schmeckt angenehm sauer, schmilzt bei 158° und zersetzt sich in höherer Temperatur. Die wässerige Lösung giebt mit Bleizucker einen reichlichen, in concentrirter Essigsäure löslichen Niederschlag. Die Lösung der neutralisirten Säure wird wie die Bernsteinsäure durch Eisenchlorid rothbraun gefällt; mit Chlorbaryum oder Chlorcalcium entstehen erst auf Zusatz von Alkohol Niederschläge. Das Silbersalz entspricht der Formel $C_{12}H_5Ag_3O_{12}$. — Die alkoholische, das Tricyanallyl enthaltende Lösung liefert durch Verdampfen eine schwarze theerartige Masse, welcher Aether eine braune in Wasser leicht lösliche Flüssigkeit entzieht. Letztere erzeugt mit Natrium erhitzt Cyannatrium; mit Kali oder Salzsäure behandelt zerfällt sie in Ammoniak und in die neue Säure. Die Bildung der Carballylsäure erfolgt nach der Gleichung:



$$C_6H_5,(C_2N)_3 + 3KHO_2 + 6HO = C_{12}H_5K_3O_{12} + 3NH_3.$$

Sebaminsäure.

Nach Versuchen von K. Kraut (1) erhält man die Sebaminsäure, $C_{20}H_{19}NO_6$, durch trockene Destillation des neutralen sebacyls. Ammoniaks, Lösen des Destillats in wässerigem Ammoniak und Umkrystallisiren der durch Salzsäure gefällten Säure aus kochendem Wasser. Sie bildet eine krystallinische weifse Masse, die erst nach längerem Kochen mit concentrirter Kalilauge Ammoniak entwickelt und kohlens. Kalk zersetzt, unter Bildung eines in Wasser wenig löslichen Kalksalzes. Beim Erhitzen von sebamins. Natron mit Chlorbenzoyl bildet sich, neben Chlornatrium, ein in Aether lösliches, in Wasser, Ammoniak und kohlens. Natron unlösliches und beim Schmelzen mit Kali Ammoniak entwickelndes Oel.

Glycolsäure.

E. Drechsel (2) hat die durch Oxydation von Alko-

(1) Arch. Pharm. [2] CXVI, 40. — (2) Ann. Ch. Pharm. CXXVII, 150; im Ausz. J. pr. Chem. XC, 318; Chem. Centr. 1864, 6; Bull. soc. chim. VI, 141.

hol entstehende Glycolsäure bezüglich ihrer Eigenschaften genauer untersucht. Die Darstellung der Säure geschah nach folgendem von Lautemann (1) angegebenen Verfahren. Eine Mischung von 500 Grm. 90grädigem Alkohol und 440 Grm. Salpetersäure von 1,33 spec. Gew. läfst man in einem lose verschlossenen Stöpselcylinder zuerst im warmen Zimmer, bis kleine Gasbläschen auftreten, dann in Wasser von 20° stehen, bis nach einigen Tagen die lebhafter gewordene Gasentwickelung beendet ist. Die saure Flüssigkeit wird, in vielen kleinen Schalen vertheilt, bei mäfsiger Wärme zum Syrup verdampft, letzterer in viel Wasser gelöst und in der Siedehitze mit kohlens. Kalk neutralisirt. Das beim Erkalten des Filtrats sich ausscheidende Gemenge von glycols. Kalk, Glyoxal und glyoxyls. Kalk wird zur Zersetzung der beiden letzteren mit Kalkmilch gekocht, das heifse Filtrat mit Kohlensäure behandelt und der ausgeschiedene glycols. Kalk durch Fällen mit Oxalsäure und Sättigen der sauren heifsen Lösung mit kohlens. Blei in leicht krystallisirendes glycols. Blei verwandelt. Zersetzt man letzteres in heifser wässeriger Lösung mit einer unzureichenden Menge verdünnter Schwefelsäure, so liefert die zum Syrup verdampfte Lösung durch wiederholte Behandlung mit wasserfreiem Aether und Abdestilliren des letzteren die reine Glycolsäure als farblose dickliche Flüssigkeit, welche an der Luft, leichter über Schwefelsäure krystallinisch erstarrt und bei langsamem Verdunsten der ätherischen Lösung im Exsiccator in regelmäfsigen Krystallen anschiefst. Die über Schwefelsäure getrockneten Krystalle entsprechen der Formel $C_4H_4O_6$. Die Säure schmeckt stark sauer, löst sich leicht in Wasser, Alkohol und Aether, schmilzt bei 78 bis 79°, bleibt nach dem Erkalten längere Zeit flüssig, erstarrt aber unter Wärmeentwickelung bei Berührung mit einem festen

Glycolsäure.

(1) Kolbe's Lehrb. d. org. Chem. I, 678.

Glycolsäure. Körper zu einer krystallinischen Masse. Die krystallisirte Säure zerfliefst nur an sehr feuchter Luft; die zerflossene Masse bildet an trockener Luft wieder grofse, regelmäfsige Krystalle. Sofern die aus Hippursäure oder Knallquecksilber abstammende Säure als nicht krystallisirbar, die aus Tartronsäure, Amidoessigsäure und Monochloressigsäure dargestellte aber als sehr zerfliefslich beschrieben ist, während die Säure aus Alkohol bei trockener Witterung an der Luft höchstens oberflächlich feucht wird, vermuthet Drechsel die Existenz zweier isomerer Glycolsäuren. Ueber 100° kommt die krystallisirte Säure in's Sieden, indem mit steigender Temperatur wässerige Glycolsäure, bei 150° aber mit stark riechenden Dämpfen eine ölartige Flüssigkeit übergeht, welche letztere zu einem zerfliefslichen Krystallbrei erstarrt. Bei längerem Schmelzen im Wasserbad verwandelt sich die krystallisirte Säure in einen klaren, nach dem Erkalten zähen, unkrystallisirbaren Syrup, der mit Aether fest und undurchsichtig wird, ohne sich merklich darin zu lösen und seinem Verhalten wie seiner Zusammensetzung nach aus einem Gemenge von unveränderter Glycolsäure mit Glycolid besteht. Das Zinksalz der so erhaltenen syrupartigen Säure krystallisirt in mikroscopischen vier- oder sechsseitigen Tafeln; das der krystallisirten Säure in kleinen, gut ausgebildeten Nadeln; beide entsprechen der Formel $C_4H_3ZnO_6 + 2HO$, werden bei 130° wasserfrei und lösen sich bei 15° in 34 Th. Wasser. Auch die Bleisalze beider Säuren haben gleiche Zusammensetzung, $C_4H_3PbO_6$, und dieselbe Löslichkeit (bei 15° in 33,1 bis 35,9 Th. Wasser; das Bleisalz der aus Oxalsäure erhaltenen Glycolsäure löst sich, wie auch Schulze fand, in 31,1 Th. Wasser), aber das der krystallinischen Säure bildet monoklinometrische, theils säulenförmige, theils durch Vorwalten von $\infty P \infty$ tafelartige Krystalle von der Combination : $0P . \infty P . \infty P \infty$, bei denen der schiefe Axenwinkel = 82°36′, $\infty P : \infty P$ im klinodiagonalen Hauptschnitt = 78°6′ und $0P : \infty P$ = 94°40′ ist, während das Bleisalz

der syrupartigen Säuren in spiefsigen, scheinbar dem rhombischen System angehörenden Krystallen anschiefst. Das Silbersalz der krystallinischen Säure, $C_4H_3AgO_6 + HO$, verliert bei 100° 4,3 pC. Wasser und krystallisirt leicht, das der syrupartigen Säure ist so leicht zersetzbar, dafs es nicht rein erhalten werden kann. — Kolbe (1) erörtert die Gründe, welche nach Ihm dafür sprechen, die Isomerien der Glycolsäure durch die Formeln: Glycolsäure.

Oxymethylkohlensäure — Methoxylkohlensäure



$HO, C_2\left\{\begin{matrix}H_2\\HO_2\end{matrix}\right\}[C_2O_2]O$



$HO, C_2(C_2H_3O_2)[C_2O_2]O$

auszudrücken. Er vermuthet, die aus der Monochloressigsäure und Amidoessigsäure hervorgehende Glycolsäure sei Oxymethylkohlensäure, die durch directe Oxydation des Alkohols gewonnene sei Methoxylkohlensäure.

Erhitzt man, nach G. Schilling (2), Glycocoll mit 1 Aeq. Jodäthyl in zugeschmolzener Röhre einige Zeit im Wasserbad (besser auf 115° bis 120° im Paraffinbad), so erhält man beim Verdunsten der Lösung über Schwefelsäure spiefsige, dem rhombischen System angehörende Krystalle, welche nach der Entfernung von beigemengtem Jod durch Schütteln mit Aether in wässeriger Lösung und Umkrystallisiren der Formel $C_4H_4(C_4H_5)NO_4$, HJ entsprechen. Die Verbindung reagirt sauer, löst sich leicht in Wasser, Alkohol und Aether und liefert mit Silberoxyd zersetzt, Krystalle von alkalischer Reaction, sehr leicht aber auch säulenförmige Krystalle von Glycocoll. Erhitzt man Glycocoll mit Jodmethyl 7 Stunden auf 100°, so scheiden sich beim Erkalten in Alkohol schwer lösliche, dem rhombischen System angehörende jodhaltige Krystalle von nicht ermittelbarer Zusammensetzung ab; die Mutter- Glycocoll.

(1) Ann. Ch. Pharm. CXXVII, 159; Chem. Centr. 1864, 5. — (2) Ann. Ch. Pharm. CXXVII, 97; J. pr. Chem. XCI, 128; Zeitschr. Chem. Pharm. 1863, 681; Chem. Centr. 1863, 801; Bull. soc. chim. VI, 140.

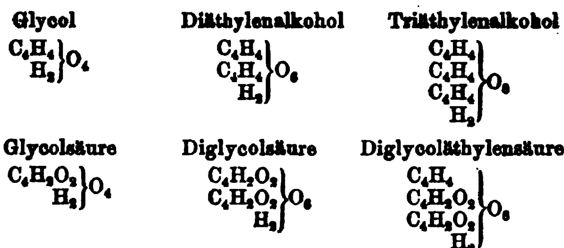
lauge liefert wasserhelle, in Wasser und in Alkohol leicht lösliche rhombische Säulen, deren Analyse der Formel $C_8H_{10}NO_4J$ entspricht. Schilling betrachtet den letzteren Körper als die Jodwasserstoffverbindung der Dimethylamidoessigsäure.

Diglycolsäure. A. Wurtz (1) hat, im Zusammenhang mit dem Aethylenoxyd und den Polyäthylenalkoholen (siehe diese), auch Näheres über die schon im Jahresberichte f. 1860, 442 erwähnte, durch Einwirkung von Salpetersäure auf Diäthylenalkohol neben Oxal- und Glycolsäure entstehende *Diglycolsäure* mitgetheilt. Nachstehendes ist eine Ergänzung des früheren Berichts. Die Diglycolsäure, $C_8H_6O_{10} + 2HO$, krystallisirt nach Friedel's Bestimmung in unvollkommen ausgebildeten geraden rhombischen Prismen von 107°36′, deren spitze Winkel durch zwei Flächen abgestumpft sind, von welchen die eine zu den Flächen des Prismas einen Winkel von 69°58′ bildet. Die Fläche der optischen Axen ist der kleinen Diagonale der Basis des Prismas parallel. Mit concentrirter Jodwasserstoffsäure längere Zeit auf 100° erhitzt zerfällt die Diglycolsäure theilweise nach der Gleichung : $\left.\begin{matrix}(C_4H_2O_2)_2\\H_2\end{matrix}\right\}O_6 + 4HJ = J_4 + 2C_4H_4O_4 + 2HO$, unter Ausscheidung von Jod in Essigsäure. — Erhitzt man neutrales diglycols. Ammoniak (wie es durch Zersetzung des Kalksalzes in der Siedehitze mit überschüssigem kohlens. Ammoniak und Verdampfen des Filtrats erhalten wird) auf 120°, so entsteht saures diglycols. Ammoniak, $C_8H_9NO_{10}$, welches, wie schon Heintz (2) fand, durch Destillation bei etwa 250° unter Verlust von 2 Mol. Wasser in *Diglycolimid*, $C_8H_5NO_6$, übergeht. Dieses schmilzt bei 142°, löst sich bei 14° in etwa 57 Th., leichter in heifsem Wasser und krystallisirt aus Alkohol in prachtvollen, farblosen Nadeln. — Durch Einwirkung von Salpetersäure

(1) Ann. ch. phys. [3] LXIX, 342. — (2) Jahresber. f. 1862, 291 und in diesem Bericht S. 363 ff.

Diglycolsäure.

auf Triäthylenalkohol entsteht nach Wurtz eine mit der Diglycolsäure verwandte Säure, die *Diglycoläthylensäure*. Beim wiederholten Verdampfen des Alkohols mit Salpetersäure erhält man einen krystallinischen Rückstand, der in der Siedehitze mit Kalk neutralisirt zuerst harte Krystalle von diglycols. Kalk (wahrscheinlich aus beigemengtem Diäthylenalkohol entstanden) und dann feine asbestartige Nadeln von *diglycoläthylens. Kalk* absetzt. Das trockene Salz entspricht der Formel $C_{12}H_8Ca_2O_{12}$; das krystallisirte Salz enthält Krystallwasser, von welchem bei 100° 21,7 pC. entweichen. Das Silbersalz, $C_{12}H_8Ag_2O_{12}$, ist ein weißes krystallinisches Pulver; die daraus durch Zersetzung mittelst Schwefelwasserstoff erhaltene freie Säure, $C_{12}H_{10}O_{12}$, bildet einen stark sauren, im leeren Raum zu einer krystallinischen Masse erstarrenden Syrup. Ein saures Kalisalz, $C_{12}H_9KO_{12}$, erhält man durch theilweise Sättigung in kleinen, in Wasser ziemlich löslichen blätterigen Krystallen. Die Beziehungen der Glycolsäure, Diglycolsäure und Diglycoläthylensäure zu den entsprechenden Alkoholen ergeben sich aus nachstehenden Formeln :



Die durch weitere Oxydation des Triäthylenalkohols möglicherweise entstehende Triglycolsäure würde isomer mit der Citronensäure sein.

W. Heintz (1) hat, wie schon im Jahresber. f. 1862, 291 kurz erwähnt ist, die Producte der trockenen Destil-

(1) Ann. Ch. Pharm. CXXVIII, 129; im Ausz. Zeitschr. Chem. Pharm. 1864, 48; Arch. Pharm. [2] CXVII, 1; Chem. Centr. 1864, 118.

Diglycolsäure. lation der Diglycolsäure und des sauren diglycols. Ammoniaks untersucht. Die entwässerte Diglycolsäure schmilzt bei etwa 148° und zerfällt über 250° nur zum kleineren Theil in Glycolsäure, Dioxymethylen, Kohlensäure, Kohlenoxyd, Kohle und Wasserstoff (wahrscheinlich auch Methylen), während der gröfsere Theil unverändert überdestillirt. Das bei der Destillation des sauren diglycols. Ammoniaks (neben Wasser, Ammoniak und etwas unzersetztem Salz) übergehende krystallinisch erstarrende saure Product, $C_8H_5NO_6$, bezeichnet Heintz (wie auch Wurtz) als *Diglycolimid*. Es wird durch Umkrystallisiren aus heifsem Alkohol leicht rein erhalten und bildet seideglänzende, oft mehrere Zoll lange prismatische Krystalle, die sich nur schwer in Aether, aber leicht in heifsem Wasser oder Alkohol lösen, in gelinder Wärme schmelzen und schon bei 100° langsam sublimiren. Es krystallisirt ohne Veränderung aus heifser Salzsäure, wird durch Platinchlorid nicht gefällt, entwickelt aber mit concentrirter Kalilauge sogleich Ammoniak. Eine der Formel $C_8H_4AgNO_6$ entsprechende Silberverbindung erhält man als krystallinischen Niederschlag durch Fällung des Diglycolimids in heifser concentrirter Lösung mit salpeters. Silber unter Zusatz von etwas Ammoniak. Uebersättigt man Diglycolimid vorsichtig mit warmem Barytwasser, so liefert die mit Kohlensäure behandelte, filtrirte und verdampfte Lösung einen amorphen Rückstand, welcher an heifsen Alkohol (neben Diglycolimid) *Diglycolaminsäure* abgiebt. Der in Alkohol unlösliche Theil besteht aus *diglycolamins. Baryt*, $C_8H_6BaNO_8 + HO$, der durch Uebergiefsen der concentrirten wässerigen Lösung mit Alkohol in kleinen, wie es scheint schiefen rhombischen Prismen krystallisirt erhalten werden kann. Das Salz ist neutral, löst sich ziemlich leicht in Wasser, nicht in Alkohol oder Aether, zersetzt sich oberhalb 145° und zerfällt beim anhaltenden Kochen der wässerigen Lösung (leichter bei Barytüberschufs) unter Ammoniakentwickelung in Diglycolsäure, die zum Theil

als Barytsalz niederfällt. Die (mit der Diglycolamidsäure isomere) *Diglycolaminsäure*, $C_8H_7NO_8$, wird dargestellt durch Zersetzung des Barytsalzes mit etwas weniger als 1 Aeq. Schwefelsäure, Verdampfen im leeren Raum und Umkrystallisiren der Säure zuerst aus Alkohol, dann aus Wasser. Sie bildet luftbeständige unsymmetrische rhombische Prismen mit dem Winkel von 84°15'. In heifsem Wasser ist sie leicht löslich, weniger in kaltem Wasser und in Alkohol, kaum in Aether; über 125° schmilzt sie zu einer beim Erkalten nur langsam undurchsichtig werdenden Masse. Beim Kochen mit Kalkmilch entsteht unter Ammoniakentwickelung diglycols. Kalk. Bezüglich der einerseits von Heintz, andererseits von Erlenmeyer (1) aufgestellten „Structur- oder relativen Constitutionsformeln" der mit der Asparaginsäure isomeren Diglycolamin- und Diglycolamidsäure müssen wir auf die Abhandlung verweisen. Von der Asparaginsäure unterscheidet sich die erstere durch die Bildung von Diglycolsäure beim Kochen mit Basen; die Diglycolamidsäure aber durch ihre (bestimmt verschiedene) Löslichkeit (2) und auch dadurch, dafs sie in grofsen (zolllangen) Krystallen erhalten werden kann. Diglycolaminsäure.

H. Debus (3) hat einige Verbindungen der (zur Oxalsäure wie schweflige Säure zu Schwefelsäure, zur Glycolsäure wie der gewöhnliche Aldehyd zum Alkohol sich verhaltenden) *Glyoxylsäure*, $C_4H_2O_6$, untersucht. Eine Verbindung von *glyoxyls.* und *schwefligs. Natron*, $C_4HNaO_6 + S_2HNaO_6$, bildet sich beim Vermischen von 3 Vol. einer concentrirten Lösung von saurem schwefligs. Natron mit 1 Vol. einer syrupdicken Lösung von Glyoxylsäure nach 1 bis 2 Tagen als krystallinischer Niederschlag, der Glyoxylsäure.

(1) Zeitschr. Chem. Pharm. 1864, 56. — (2) Vgl. Jahresber. f. 1862, 287, 290. — (3) Ann. Ch. Pharm. CXXVI, 129; im Ausz. Lond. R. Soc. Proc. XII, 429; Ann. ch. phys. [3] LXVIII, 494; Bull. soc. chim. V, 478; Zeitschr. Chem. Pharm. 1863, 356; J. pr. Chem. XC, 280; Chem. Centr. 1864, 49.

Glyoxylsäure. aus wenig warmem Wasser umkrystallisirt werden kann. Das Salz ist leicht löslich in Wasser, entwickelt mit verdünnter Schwefelsäure schweflige Säure und wird durch essigs. Blei, aber nicht durch Kali oder Ammoniak gefällt. Ein Doppelsalz von *glyoxyls.* und *schwefligs. Kalk*, $2(C_4HCaO_6 + S_2HCaO_6) + 10HO$, erhält man durch Behandlung von in wenig Wasser vertheiltem glyoxyls. Kalk mit schwefligs. Gas und Stehen der verdampften Lösung im Exsiccator, in farblosen, leicht in Wasser löslichen Krystallen. Die Mutterlauge enthält freie Glyoxylsäure. Die der Glyoxylsäure homologe Säure $C_6H_4O_6$ (vielleicht Brenztraubensäure) läſst sich durch Behandlung von Milchsäure mit Salpetersäure nicht darstellen, sofern nur Oxalsäure entsteht. Aus einer Mischung von gleichen Theilen Milchsäure und Alkohol erhält man dagegen, bei ähnlichem Verfahren wie zur Darstellung von Glyoxylsäure, ein Doppelsalz von *glyoxyls.* und *milchs. Kalk*, $C_4HCaO_6 + C_6H_5CaO_6 + 2HO$, in krystallinischen Krusten, die in Wasser schwerer löslich sind, als die einzelnen Kalksalze. Dasselbe Salz entsteht auch beim Vermischen concentrirter Lösungen beider Salze in äquivalenten Verhältnissen. Es zerfällt beim Kochen mit Kalkwasser in milchs., oxals. und glycols. Kalk; letztere entstehen nach der Gleichung: $2C_4HCaO_6 + CaHO_2 = C_4Ca_2O_8 + C_4H_3CaO_6$. Das Doppelsalz löst sich bei 18°,5 in 184 bis 187 Th. Wasser. — Eine gesättigte lauwarme Lösung von glyoxyls. Ammoniak erstarrt auf Zusatz einer concentrirten Lösung von Chlorcalcium zu einer durchsichtigen Gallerte, welche sich nach und nach in krystallisirten glyoxyls. Kalk umsetzt. Versetzt man dagegen die Lösung des glyoxyls. Ammoniaks mit einer Mischung von Chlorcalcium und essigs. Ammoniak (oder mit essigs. Kalk und etwas freiem Ammoniak), so entsteht nach einiger Zeit ein weiſser pulveriger Niederschlag, der eine der Formel $3(C_4HCaO_6) + 2NH_3 + 2HO$ entsprechende Verbindung von glyoxyls. Kalk mit Ammoniak ist. Die nämliche Verbindung, aber

Glyoxylsäure.

wasserfrei, erhält man durch Vermischen einer siedend gesättigten Lösung von glyoxyls. Kalk zuerst mit ein paar Tropfen Ammoniak, Filtriren und vollständiges Fällen des Filtrats mit Ammoniak. Sie ist schwer löslich in Wasser, aber leicht löslich in Essigsäure; die wässerige Lösung reagirt alkalisch und wird durch Kalkwasser nicht getrübt. Eine concentrirte Lösung von glyoxyls. Ammoniak giebt mit salpeters. Silber einen krystallinischen Niederschlag von glyoxyls. Silber; enthält die Lösung aber noch ein anderes Ammoniaksalz (z. B. salpeters. Ammoniak), so besteht der pulverige Niederschlag aus einer nach der Formel $4\,C_4HAgO_6 + 3\,NH_3 - 6\,HO$ zusammengesetzten Ammoniakverbindung. Aus einer Mischung von essigs. und glyoxyls. Ammoniak wird durch allmälig zugefügten Bleizucker eine der Formel $7\,C_4HPbO_6 + 2\,NH_3 - 4\,HO$ entsprechende Verbindung gefällt. Diese Ammoniakverbindungen sind, wie das glyoxyls. Ammoniak selbst, in der Wärme leicht zersetzbar. Die Kalkverbindung $3\,C_4HCaO_6 + 2\,NH_3$ färbt sich mit Kalilauge eingetrocknet bei stärkerem Erhitzen prachtvoll hochroth und entfärbt sich dann wieder unter reichlicher Entwickelung von Ammoniak. — Jodwasserstoffsäure scheint bei 100 bis 110° auf glyoxyls. Kalk kaum einzuwirken. Behandelt man eine concentrirte Lösung von glyoxyls. Kalk wiederholt mit Schwefelwasserstoff, so entsteht auf Zusatz von Alkohol ein voluminöser Niederschlag, der nach dem Waschen mit Weingeist und Lösen in wenig Wasser im leeren Raum zu einer glasartigen spröden Masse eintrocknet. Die Zusammensetzung dieser Substanz entspricht der Formel $C_8H_2Ca_2O_{10}S_2 + 6\,HO$; sie läfst sich als das Kalksalz einer Säure betrachten, welche zur Glyoxylsäure in einem ähnlichen Verhältnifs steht, wie die Essigsäure zur Thiacetsäure. Es entsteht nach der Gleichung $2\,(C_4HCaO_6 + 2\,HO) + 2\,HS = C_8H_2Ca_2O_{10}S_2 + 6\,HO$. Das gepulverte Salz verwandelt sich in Berührung mit Wasser in eine röthliche, fadenziehende Masse; die wässerige, Jod leicht aufnehmende

Glyoxylsäure.

Lösung wird durch Quecksilberchlorid und essigs. Zink weifs, durch essigs. Blei und salpeters. Silber gelb, durch schwefels. Kupfer schwarz gefällt; Ammoniak giebt einen weifsen flockigen Niederschlag und Kalkwasser zeigt dasselbe Verhalten wie mit glyoxyls. Kalk. Beim Kochen färbt sich die Lösung gelb, indem oxals. Kalk niederfällt und ein nicht krystallisirbares Kalksalz in Lösung bleibt. Sättigt man concentrirte Glyoxylsäure mit Schwefelwasserstoff und verdampft im Exsiccator, so erhält man eine äufserst leicht lösliche, von der Mutterlauge nicht trennbare warzige Krystallmasse, wahrscheinlich die Säure $C_8H_4O_{10}S_2$. — Erwärmt man concentrirte Glyoxylsäure mit Zink, so bildet sich glyoxyls. Zink; der Wasserstoff der Säure wird aber nicht entwickelt, sondern bildet mit einem anderen Theil der Säure Glycolsäure: $3\,C_4H_2O_6 + Zn_4 = 2\,C_4H_3ZnO_6 + C_4Zn_2O_6$. Ein Theil des glyoxyls. Zinks zersetzt sich in oxals. Salz. Das aus der so entstandenen Glycolsäure nach Ausfällung des Zinks mit Schwefelwasserstoff dargestellte Kalksalz hat die Formel $C_4H_3CaO_6 + 3\,HO$ und dieselbe Löslichkeit (100 Th. Wasser bei 12° lösen 0,88 bis 0,91 Salz), wie das Kalksalz der aus Alkohol bereiteten Säure. Brom wird von einer concentrirten Glyoxylsäurelösung langsam aufgenommen unter Bildung von Bromwasserstoff und Oxalsäure. Durch die für die Glyoxylsäure gewählte Formel $C_4O_2\left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}O_4$ versinnlicht Debus die zweiatomige Natur dieser Säure und ihre intermediäre Stellung zwischen der Glycol- und Oxalsäure.

Oxalsäure verwandelt sich nach A. H. Church (1) als Natronsalz mit Wasser und Natriumamalgam in Berührung

(1) Chem. Soc. J. [2] I, 301; Chem. News VIII, 19; Ann. Ch. Pharm. CXXX, 48; Zeitschr. Chem. Pharm. 1863, 426 (vgl. auch Erlenmeyer, Zeitschr. Chem. Pharm. 1863, 427); Chem. Centr. 1864, 60; Ann. ch. phys. [4] I, 126.

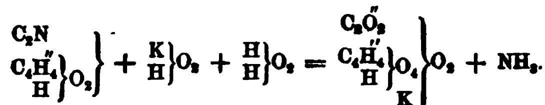
unter theilweiser Reduction in Glyoxylsäure : $C_4H_2O_8 + H_2 = C_4H_2O_6 + 2HO$. Leichter geht diese Umwandlung vor sich, wenn man eine gröſsere Quantität von oxals. Zink nebst einigen Stücken Zink mit Wasser übergieſst und tropfenweise verdünnte Schwefelsäure zufügt. Erwärmt man nun das Gemenge mit einem geringen Ueberschuſs an Kalkmilch und viel Wasser, so liefert das durch Kohlensäure vom Kalküberschuſs befreite Filtrat beim Erkalten nadelförmige Krystalle von glyoxyls. Kalk, $C_4HCaO_6 + 2HO$, löslich in etwa 160 Th. kalten Wassers. Durch Kalkwasser wird aus diesem Salz ein weiſses Pulver von der Formel $C_4Ca_2O_6$ gefällt, welches beim Kochen mit Wasser nach der Gleichung $2C_4H_2O_6 + 2HO = C_4H_2O_8 + C_4H_4O_6$, Oxalsäure und Glycolsäure liefert. Eine reichlichere Menge freier Glyoxylsäure erhält man durch Schütteln der mit Schwefelsäure angesäuerten und concentrirten Lösung der ursprünglich gebildeten Zinksalze mit Aether und Verdunsten des letzteren. Church hat damit dargethan, daſs bei der von Schulze (1) zuerst beobachteten Bildung von Glycolsäure aus Oxalsäure bei nicht zu heftiger Reaction anfangs Glyoxylsäure entsteht, welche ihrerseits beim Kochen mit Kalkmilch, wie oben angedeutet, in Oxalsäure und Glycolsäure zerfällt. Erhitzt man eine gröſsere Menge Zink und verdünnte Schwefelsäure unter allmäligem Zusatz von Oxalsäure einige Stunden lang bis zur Bildung neutraler Zinksalze und kocht dann das Ganze mit überschüssiger Kalkmilch, so liefert das mit Kohlensäure behandelte Filtrat beim Verdampfen zuerst eine reichliche Krystallisation von glycols. Kalk, $C_4H_3CaO_6 + HO$, während ein anderes sehr leicht in Wasser lösliches Kalksalz in der Mutterlauge bleibt. Die aus diesem letzteren Kalksalz mittelst Schwefelsäure abgeschiedene Säure ist löslich in Wasser, krystallisirt leicht,

Glyoxylsäure.

(1) Jahresber. f. 1862, 284.

schmilzt über 100° und verdampft langsam beim Kochen der wässerigen Lösung. Die Analyse der Säure entspricht der Formel $C_4H_4O_4$, die des Kalksalzes der Formel $C_4H_3CaO_4 + HO$. Church betrachtet diesen merkwürdigen, mit der Essigsäure isomeren Körper als den (bis jetzt noch fehlenden) ersten Aldehyd des Glycols. — Bernsteinsäure, Korksäure und Phtalsäure erleiden wie es scheint durch Einwirkung von Wasserstoff im Entstehungszustand eine analoge Veränderung, wie die Oxalsäure.

Milchsäure. J. Wislicenus (1) hat, im Anschluſs an seine früheren Untersuchungen (2), weitere Beiträge zur Geschichte der Milchsäure geliefert. Von der von Ihm für die Milchsäure aufgestellten (neben Carbonyl die Atomgruppe $\left.\begin{matrix}C_4H_4\\H\end{matrix}\right\}O_2$ als Radical enthaltenden) Formel ausgehend, versuchte Er mit Erfolg die Synthese der „*Aethylenmilchsäure*", nach der Gleichung :



$$\left.\begin{matrix}C_2N\\ \left.\begin{matrix}C_4\overset{''}{H}_4\\H\end{matrix}\right\}O_2\end{matrix}\right\} + \left.\begin{matrix}K\\H\end{matrix}\right\}O_2 + \left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}O_2 = \left.\begin{matrix}C_2\overset{''}{O}_2\\ \left.\begin{matrix}C_4\overset{''}{H}_4\\H\end{matrix}\right\}O_4\\K\end{matrix}\right\}O_2 + NH_3.$$

durch Behandlung eines dem Glycolchlorhydrin entsprechenden Cyanürs mit Alkalien. Dieses Cyanür, $C_2N, \left.\begin{matrix}C_4H_4\\H\end{matrix}\right\}O_2$, entsteht neben braunen, secundären Zersetzungsproducten bei fünfstündigem Erhitzen von 1 Mol. Glycolchlorhydrin (Aethylenmonhydratchlorür) mit 1 Mol. reinem Cyankalium auf 100°. Die Lösung der gebildeten Masse hinterläſst das (jedoch nicht ganz reine) *Aethylenmonhydratcyanür* als braunen, durch wiederholtes Lösen in Aetheralkohol hellgelb werdenden, nicht flüchtigen Sy-

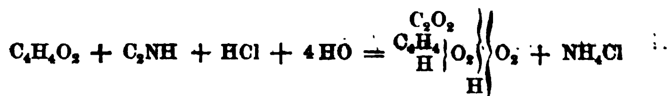
(1) Ann. Ch. Pharm. CXXVIII, 1; im Ausz. J. pr. Chem. LXXXIX, 248; Zeitschr. Chem. Pharm. 1863, 577; Chem. Centr. 1863, 1009, 1034; Ann. ch. phys. [4] I, 481; Bull. soc. chim. VI, 368. — (2) Jahresber. f. 1862, 298.

rup. Es bildet sich auch, mit denselben Eigenschaften, durch Erhitzen eines mit Alkohol befeuchteten Gemenges von glycolschwefels. Baryt und Cyankalium. Kocht man dieses Cyanür mit nach und nach zugefügter Natronlauge, bis auf weiteren Zusatz kein Ammoniak mehr entwickelt wird, so bleibt nach dem Verdampfen der mit Kohlensäure neutralisirten Lösung ein in absolutem Alkohol lösliches, amorphes und zerfliefsliches Natronsalz, dessen in Aether lösliche syrupartige Säure alle Eigenschaften der Milchsäure besitzt. Von dem aus dieser Säure dargestellten Zinksalz ist ein kleiner Theil in Alkohol unlöslich und krystallisirt aus Wasser in Gestalt des gewöhnlichen milchs. Zinks; der in Alkohol lösliche Theil hat die Zusammensetzung und die Eigenschaften des paramilchs. (fleischmilchs.) Zinks, $C_6H_5ZnO_6 + 2HO$. Wislicenus hat damit nachgewiesen, dafs die Paramilchsäure (oder Aethylenmilchsäure) Aethylen enthält. Von der Vermuthung ausgehend, dafs die gewöhnliche Milchsäure statt des Aethylens das damit isomere Aethyliden des Aldehyds enthalte (eine Vermuthung, welche durch die Thatsache unterstützt wird, dafs diese Säure Aldehyd bei der Destillation liefert und auch aus Aldehyd durch Vermittelung des Alanins darstellbar ist), versuchte Wislicenus auch deren künstliche Erzeugung aus Aldehyd auf analogem Wege wie die Paramilchsäure, durch Einwirkung von Cyankalium auf *Aethylidenmonäthyloxydchlorür*, $C_8H_9O_2Cl = \left.\begin{matrix}C_4H_4'' \\ C_4H_5 \\ Cl\end{matrix}\right\} O_2$, welches nach Wurtz und Frapolli (1) durch Einwirkung von trockenem Chlorwasserstoff auf ein Gemisch von Aldehyd mit absolutem Alkohol entsteht. Beim Erhitzen dieses Chlorürs mit 1 Mol. Cyankalium auf 100°, für sich wie mit absolutem Alkohol, bildet sich ein dunkelbrauner, in Alkohol löslicher Syrup, aus welchem das erwartete

Milchsäure.

(1) Jahresber. f. 1858, 290.

Milchsäure. Cyanür C_2N, C_4H_4, C_4H_5, O_2, sich nicht rein abscheiden läfst, der aber, mit alkoholischer Kalilauge bis zum Aufhören der Ammoniakentwickelung gekocht, ein in Alkohol lösliches syrupartiges Kalisalz lieferte, aus welchem durch geeignete Behandlung ein in Warzen krystallisirbares Kalksalz und aus diesem das Zinksalz der gewöhnlichen Milchsäure, $C_6H_5ZnO_6 + 3\,HO$, erhalten wurde, neben einem syrupartigen Zinksalz, dessen Identität mit äthylmilchs. Zink zweifelhaft bleibt, ebenso wie die Thatsache, dafs hierbei statt Aethylmilchsäure vorzugsweise gewöhnliche Milchsäure auftritt, unerklärt ist. Lieben's *Aethylidenoxychlorür*, $(C_4H_4)_2Cl_2O_2$ (1), wirkt nicht für sich, wohl aber bei Gegenwart von absolutem Alkohol auf Cyankalium ein und aus dem mit Kali behandelten Product läfst sich ebenfalls etwas gewöhnliches milchs. Zink und amorphes Salz gewinnen. Leichter gelingt die Synthese der Milchsäure durch Einwirkung von Salzsäure auf eine Mischung von Blausäure und Aldehyd. Ueberläfst man ein Gemenge von 16 Grm. Aldehyd, 10 Grm. wasserfreier Blausäure und 64 Grm. 22procentiger Salzsäure sich selbst, bis nach etwa 14 Tagen keine Krystalle von Salmiak mehr abgeschieden werden, so enthält die davon abfiltrirte farblose Flüssigkeit, neben Aldehyd, Blausäure und ziemlich viel Ameisensäure, auch gewöhnliche Milchsäure, welche letztere nach der Gleichung :

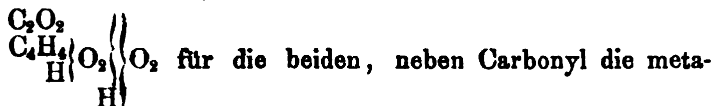


$$C_4H_4O_2 + C_2NH + HCl + 4\,HO = \left.\begin{matrix} C_2O_2 \\ \left.\begin{matrix} C_4H_4 \\ H \end{matrix}\right\} O_2 \\ H \end{matrix}\right\} O_2 + NH_4Cl$$

entstanden ist. Die Menge der Milchsäure wird durch einen gröfseren Gehalt der Mischung an Blausäure und Salzsäure vermehrt, in der Art, dafs der Aldehyd vollständig in dieselbe übergeht. Erhitzt man das Gemenge von Aldehyd, Blausäure und Salzsäure in zugeschmolzenen

(1) Jahresber. f. 1858, 291.

Röhren auf 100°, so scheidet sich neben Salmiak auch Milchsäure.
Aldehydharz ab und die dunkelbraune Lösung enthält, neben Ameisensäure, ebenfalls Milchsäure. Bezüglich der von Wislicenus weitläufig entwickelten theoretischen Gründe, welche Ihn zur Annahme der Formel



$\left.\begin{matrix}C_2O_2\\ \left.\begin{matrix}C_4H_4\\ H\end{matrix}\right\}O_2\\ H\end{matrix}\right\}O_2$ für die beiden, neben Carbonyl die metamere Atomgruppe Aethylen und Aethyliden, C_4H_4, enthaltenden Milchsäuren bestimmen, müssen wir auf die Abhandlung verweisen. — Ein Gemenge von Aethylen und Chlorkohlenoxyd verdichtet sich, nach E. Lippmann (1), im Sonnenlicht (langsamer im Tageslicht) zu einer farblosen Flüssigkeit, welche sich in Wasser unter Bildung von Salzsäure und Chlorpropionsäure (durch Analyse des Barytsalzes $C_6H_4ClBaO_4$ nachgewiesen) löst. Aus der so erhaltenen Chlorpropionsäure wurde durch Erhitzen mit Barytwasser und Verdampfen mit Chlorzink ein Zinksalz von den Eigenschaften des fleischmilchs. Zinks dargestellt. Der durch Addition von Chlorkohlenoxyd und Aethylen entstehende Körper ist demnach Chlorlactyl, $C_6H_4O_2, Cl_2$.

Wislicenus (2) hat ferner die Pyrotraubensäure, Pyrotraubensäure.
$C_6H_4O_6$, in Milchsäure, $C_6H_6O_6$, umgewandelt. Die wässerige Lösung von wiederholt rectificirter Pyrotraubensäure entwickelt mit Natriumamalgam (etwas mehr als 2 At. Natrium auf 1 Mol. Säure enthaltend) nur wenig Wasserstoff und die alkalisch gewordene Lösung giebt an Aether, nach dem Uebersättigen mit Salzsäure und Verdampfen zur Trockene, gewöhnliche Milchsäure ab, welche von einem

(1) Wien. Acad. Ber. XLVIII (2. Abth.), 569; Ann. Ch. Pharm. CXXIX, 81; J. pr. Chem. XCII, 52; Zeitschr. Chem. Pharm. 1864, 163 (Bemerk. von E. Erlenmeyer 168); im Ausz. Chem. Centr. 1864, 529; Ann. ch. phys. [4] I, 485; Bull. soc. chim. VI, 367; Instit. 1864, 69. — (2) Ann. Ch. Pharm. CXXVI, 225; Zeitschr. Chem. Pharm. 1863, 393; J. pr. Chem. XC, 183; Chem. Centr. 1863, 1034; Bull. soc. chim. V, 472.

Pyrotraubensäure.

geringen Salzsäuregehalt durch Schütteln mit kohlens. Silber und Behandeln des Filtrats mit Schwefelwasserstoff befreit wird. Das daraus bereitete Zinksalz, $C_6H_5ZnO_6 + 3 HO$, hat die Form des gewöhnlichen milchs. Zinks und löst sich bei 10° in 55,97 Th. Wasser. Aufser Milchsäure bildet sich kein anderes Product. Sättigt man reine destillirbare Pyrotraubensäure mit Jodwasserstoff, so entsteht unter Abscheidung von Jod eine braune Flüssigkeit, welche nach mehrstündigem Erhitzen auf 100°, neben Wasser, Jod und Jodwasserstoff, *Propionsäure*, $C_6H_6O_4$, aber keine Acrylsäure enthält. Um festzustellen, ob bei dieser Reaction die Propionsäure aus vorher gebildeter Acrylsäure oder Milchsäure entsteht, behandelte Wislicenus 1 Mol. (mit 1 Vol. Wasser verdünnter) Pyrotraubensäure mit 1 Mol. Jodphosphor, PJ_2. Es entstand hierbei, wie mittelst Jodwasserstoff, nur Propionsäure. Der Destillationsrückstand enthielt neben Jodwasserstoff und Jod Phosphorsäure, aber keine phosphorige Säure. Es ergiebt sich hieraus, dafs die Propionsäure der Gleichung : $C_6H_4O_6 + 4 HJ = C_6H_6O_4 + 2 HO + 4 J$ entsprechend entsteht, und dafs 1 Mol. Jodphosphor die hierzu erforderliche Menge von Jodwasserstoff dadurch liefert, dafs die phosphorige Säure durch Jod bei Gegenwart von Wasser zu Phosphorsäure unter Bildung von Jodwasserstoff oxydirt wird (1). Da unter diesen Umständen 1 Mol. Jodphosphor, PJ_2, nach und nach 5 Mol. Jodwasserstoff (während nur 4 erforderlich sind) erzeugt, so ist ersichtlich, dafs verhältnifsmäfsig grofse Mengen (5 Mol.) einer Oxysäure, wie Milchsäure, durch wenig Jod (2 Mol. PJ_2) reducirt werden können. Bei der Einwirkung von 1 Mol. Jodphosphor auf 3 Mol. Pyro-

(1) Wenig Jod verschwindet, nach Wislicenus, schnell in einer siedenden verdünnten Lösung von phosphoriger Säure unter Bildung von Jodwasserstoff. Bei überschüssigem Jod enthält die Lösung, aufser letzterem, nur Jodwasserstoff und Phosphorsäure, entsprechend der Gleichung : $PH_3O_6 + 2 HO + J_2 = PH_3O_8 + 2 HJ$.

traubensäure entsteht nur *Milchsäure* (keine Acrylsäure), entsprechend der Gleichung $C_6H_4O_6 + 2HJ = C_6H_6O_6 + J_2$, während ein Theil der Pyrotraubensäure unangegriffen bleibt. — Die Pyrotraubensäure verbindet sich direct mit 2 At. Brom zu einer krystallinischen, zerfliefslichen, noch nicht näher untersuchten Säure. — H. Debus(1) hat ebenfalls nachgewiesen, dafs die Pyrotraubensäure in Milchsäure übergeführt werden kann und dafs sie sich gegen Zink wie die homologe Glyoxylsäure verhält. Letztere verwandelt sich damit in Glycolsäure (vgl. S. 368), erstere in Milchsäure. Der zwischen 130 und 160° oder zwischen 160 und 170° siedende (aus Essigsäure und Pyrotraubensäure bestehende) Antheil des Products der trockenen Destillation der Weinsäure löst, mit 2 bis 3 Vol. Wasser verdünnt, metallisches Zink, besonders beim Erwärmen, unter geringer Wasserstoffentwickelung auf. Die gebildete Lösung liefert, nach Ausfällung des Zinks mit Schwefelwasserstoff, Verdampfen des Filtrats zum Syrup und Sättigen mit kohlens. Kalk zwei, durch heifsen Alkohol trennbare Kalksalze, von welchen das darin lösliche die Krystallform (harte, warzig gruppirte Nadeln) und die Zusammensetzung des milchs. Kalks, $C_6H_5CaO_6$ 5 HO zeigt. 1 Th. dieses Salzes löst sich bei 21° in 14,8 Th. Wasser, wonach es etwas schwerer löslich ist, als der gewöhnliche milchs. Kalk, der sich in 9,5 Th. Wasser lösen soll.

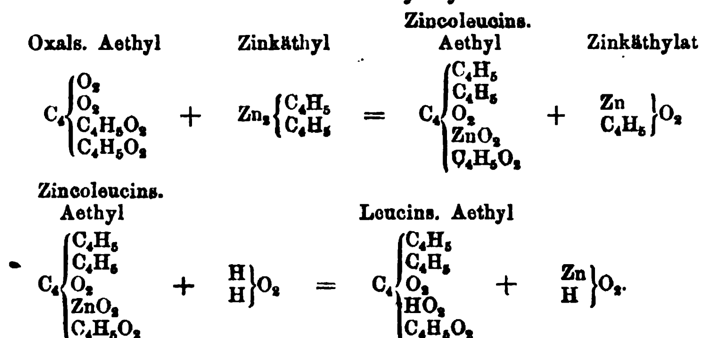
Pyrotraubensäure.

Versetzt man, nach E. Frankland (2), oxals. Aethyl mit etwas mehr als dem gleichen Gewicht Zinkäthyl, so entwickelt sich, wenn man das Gefäfs nicht abkühlt, in Folge einer secundären Zersetzung, ein aus gleichen Vol.

Leucinsäure.

(1) Ann. Ch. Pharm. CXXVII, 332; Chem. Soc. J. [2] I, 260; im Ausz. Chem. Centr. 1863, 1038; Ann. ch. phys. [3] LXIX, 501; Bull. soc. chim. VI, 40. — (2) Lond. R. Soc. Proc. XII, 396; Ann. Ch. Pharm. CXXVI, 109; Zeitschr. Chem. Pharm. 1863, 182; J. pr. Chem. XC, 62; Chem. Centr. 1863, 774; Bull. soc. chim. V, 70.

Leucinsäure. C_4H_4 und C_4H_6 bestehendes Gas. Nach gelindem Erwärmen bleibt eine halbflüssige strohgelbe Masse, aus welcher bei 126° nichts abdestillirt werden kann, die aber beim allmäligen Vermischen mit dem gleichen Vol. Wasser Ströme von Aethylwasserstoff entwickelt und dann bei der Destillation neben wässerigem Alkohol eine ölartige, durch Wasser abscheidbare Substanz liefert. Der zwischen 174 und 176° siedende Theil dieser Substanz hat die Formel des Leucinsäureäthers, $C_{16}H_{16}O_6$. Frankland nimmt an, dafs bei der Einwirkung von Zinkäthyl auf oxals. Aethyl, neben Zinkäthylat, Zincoleucinsäureäther entstehe, der für sich nicht isolirbar sei, der aber in Berührung mit Wasser in Leucinsäureäther und Zinkoxydhydrat zerfalle:



$$C_4\begin{cases}O_2\\O_2\\C_4H_5O_2\\C_4H_5O_2\end{cases} + Zn_2\begin{cases}C_4H_5\\C_4H_5\end{cases} = C_4\begin{cases}C_4H_5\\C_4H_5\\O_2\\ZnO_2\\C_4H_5O_2\end{cases} + \left.\begin{matrix}Zn\\C_4H_5\end{matrix}\right\}O_2$$

$$C_4\begin{cases}C_4H_5\\C_4H_5\\O_2\\ZnO_2\\C_4H_5O_2\end{cases} + \left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}O_2 = C_4\begin{cases}C_4H_5\\C_4H_5\\O_2\\HO_2\\C_4H_5O_2\end{cases} + \left.\begin{matrix}Zn\\H\end{matrix}\right\}O_2.$$

Der Leucinsäureäther ist eine farblose, ölige Flüssigkeit von durchdringend ätherartigem Geruch und scharfem Geschmack. Er ist unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol und Aether, hat das spec. Gew. 0,9613 bei 18°,7 und siedet bei 175° ohne Zersetzung. Die Dampfdichte ist = 5,528 (gef. 5,241). Durch Erwärmen mit Barytwasser zerfällt er in Alkohol und in ein Barytsalz von der Formel $C_{12}H_{11}BaO_6$. Das in analoger Weise entstehende Kalisalz ist eine halbfeste, seifenartige, in der concentrirten Lauge unlösliche Masse. Die Salze der Leucinsäure scheinen alle in Wasser löslich zu sein. Die aus dem Barytsalz abgeschiedene Säure schmeckt und reagirt sauer, löst sich in Wasser und in Alkohol, wird beim Kochen

mit Wasser nicht zersetzt und verflüchtigt sich dabei auch nur in sehr geringer Menge. **Frankland** selbst hebt hervor, dafs die Identität dieser Säure mit Leucinsäure noch des näheren Nachweises bedürfe. Leucinsäure.

Amylen verwandelt sich, nach E. Lippmann (1), in Berührung mit Chlorkohlenoxyd unter Wärmeentwickelung in eine stechend riechende Flüssigkeit, welche (aufser überschüssigem Amylen und etwas Chloramyl) einen zwischen 90 und 100° siedenden Körper enthält. Lippmann vermuthet, dieser Körper habe die Zusammensetzung des *Leucylchlorids*, $C_{12}H_{10}O_2Cl_2$ (gef. 41,0 pC., ber. 44,1 pC. Cl). Beim Erhitzen mit Barytwasser oder essigs. Blei zerfällt derselbe nach der Gleichung $C_{12}H_{10}O_2Cl_2 + 2\,HO = 2\,HCl + C_2O_4 + C_{10}H_{10}$ in Salzsäure, Kohlensäure und Amylen. Ein kleiner Theil verwandelt sich bei Anwendung von Barytwasser in eine der Leucinsäure ähnliche oder damit identische Säure. — Versuche von Erlenmeyer (2), aus Jodcyanamylen, entsprechend der Gleichung $C_{10}H_{10}JC_2N + 2\,KHO_2 + 2\,HO = C_{12}H_{11}KO_6 + KJ + NH_3$, Leucinsäure synthetisch darzustellen, blieben ohne bestimmten Erfolg. Tropft man Amylen zu Jodcyan, so entsteht unter Erwärmung ein braunes, in Aether lösliches Liquidum, welches beim Erhitzen für sich unter Entwickelung von Jod- und Cyanwasserstoff zersetzt wird, mit Wasser aber destillirbar ist. Dieser Körper, dessen Zusammensetzung jedoch beträchtlich von der des Jodcyanamylens abweicht, entwickelt mit Kali gekocht reichlich Ammoniak, unter Bildung einer syrupartigen Säure, deren Baryt- und Zinksalz kaum krystallisirbar sind. Erhitzt man Bromamylen mit Cyansilber auf 100°, so entsteht neben Bromsilber eine schwarzbraune, nicht näher untersuchte Flüssigkeit.

(1) In der S. 373 angef. Abhandl. — (2) Zeitschr. Chem. Pharm. 1863, 545; Chem. Centr. 1864, 429.

Aepfelsäure. R. Otto (1) hat mit ähnlichem Resultat wie Krug (2) die Bleisalze einer Anzahl von mehrbasischen organischen Säuren untersucht. Die Salze waren durch Eintropfen der entweder vollständig oder nur annähernd neutralisirten Lösung der zu untersuchenden Säure in überschüssigen kochenden Bleiessig, mehrstündiges Sieden unter Zusatz von ausgekochtem Wasser und Auswaschen des Niederschlags durch Decantiren dargestellt. Ein so bereitetes amorphes *äpfels. Blei* entspricht, bei 100° getrocknet, der Formel $C_8H_2Pb_4O_{10} + H_2O_2$; es verliert bei 150° den Wassergehalt. Neutralisirt man die Lösung der Aepfelsäure fast vollständig, so bilden sich basische Bleisalze von verschiedener Zusammensetzung, z. B. $C_8H_4Pb_2O_{10} + 2 PbO$. — *Maleïns. Blei* hat bei 100 bis 140° getrocknet die Formel $C_8H_2Pb_2O_8 + 2 PbO$; *fumars. Blei* ist (bei 100°) $C_8H_2Pb_2O_8 + 2 PbO + H_2O_2$; es wird bei 150° wasserfrei.

Isomal- und Isomaleïnsäure. Aus der von den Photographen angewendeten s. g. Vervielfältigungsflüssigkeit, welche salpeters. Silber und Milchzucker enthält und in die auch mit Citronensäure und Bernsteinsäure getränkte Papiere getaucht werden, setzt sich nach längerem Gebrauch eine in Warzen krystallisirte Silberverbindung ab. Kämmerer (3) hat gefunden, daſs dieselbe mit der Formel $C_8H_4Ag_2O_{10}$ das Silbersalz einer neuen, der Aepfelsäure isomeren Säure, der *Isomalsäure* ist. Die aus dem Silbersalz mittelst Schwefelwasserstoff abgeschiedene Säure, $C_8H_6O_{10}$, bildet eine krystallinische Masse oder bei langsamer Krystallisation durchsichtige, schön ausgebildete, denen des Augits ähnliche Krystalle. Das saure Ammoniaksalz, $C_8H_5(NH_4)O_{10} + 4 HO$, bleibt beim Verdampfen der mit Ammoniak neu-

(1) Ann. Ch. Pharm. CXXVII, 175; im Ausz. J. pr. Chem. XC, 317; Chem. Centr. 1864, 77; Bull. soc. chim. VI, 195. — (2) Jahresber. f. 1861, 367. — (3) Zeitschr. Chem. Pharm. 1863, 219; J. pr. Chem. LXXXVIII, 321; Verhandl. des naturhist. med. Ver. zu Heidelberg III, 7; Chem. Centr. 1863, 1067; Bull. soc. chim. V, 370.

tralisirten Lösung der Säure als strahlig krystallinische Masse. Das neutrale Kalisalz, $C_8H_4K_2O_{10} + 2HO$, krystallisirt in monoklinometrischen Blättchen, das Bleisalz ist ein weifser, in Wasser ganz unlöslicher und in siedendem Wasser nicht schmelzender oder zusammenbackender Niederschlag. Das anfangs flockige Silbersalz verwandelt sich beim Erwärmen mit Wasser in mikroscopische, sechsseitige, bei 100° sich nicht zersetzende Tafeln. Durch Behandlung mit Jodäthyl entsteht aus dem Silbersalz der neutrale Aether, $C_8H_4(C_4H_5)_2O_{10}$, als farblose, durch Wasser allmälig zersetzbare Flüssigkeit. Durch Einwirkung von Phosphorsuperchlorid auf ein isomals. Salz entsteht nach der Gleichung: $C_8H_4K_2O_{10} + 3PCl_5 = 2KCl + 2HCl + 3PCl_3O_2 + C_8H_2O_4Cl_2$, eine mit Fumarylchlorid isomere, nicht ohne Zersetzung destillirbare Flüssigkeit, welche in Berührung mit Wasser allmälig in Salzsäure und in eine neue, der Fumar- und Maleïnsäure isomere Säure, die *Isomaleïnsäure*, zerfällt. Diese letztere krystallisirt ähnlich der Jodsäure in warzenförmigen Gruppen; sie ist schwerer löslich in Wasser als die Maleïnsäure, aber leichter löslich als die Fumarsäure; die neutralen Salze entsprechen der Formel $C_8H_2M_2O_8$. Das neutrale Kalisalz ist zerfliefslich, das Bleisalz ein käsiger Niederschlag, das Silbersalz ist in Wasser leicht löslich und beim Kochen reducirbar. — Sofern die aus Monobrombernsteinsäure entstehende Aepfelsäure in Löslichkeit und Krystallform Verschiedenheiten bietet von der Isomalsäure, hält Kämmerer es für wahrscheinlich, dafs letztere nicht aus Bernsteinsäure, sondern aus Milchzucker etwa nach der Gleichung: $C_{24}H_{22}O_{22} + O_{12} = 3C_8H_6O_{10} + 4HO$ entstanden sei. Die Isomalsäure ist vielleicht identisch mit der Paraäpfelsäure von Heintz (Diglycolsäure nach Wurtz) (1).

Isomal- und Isomaleïnsäure.

(1) Jahresber. f. 1860, 445; f. 1862, 440 und diesen Bericht 362.

Chlormaleïnsäure.

W. H. Perkin (1) hat nachgewiesen, dafs die aus dem ölartigen Product der Einwirkung von Fünffach-Chlorphosphor auf Weinsäure erhaltene Chlormaleïnsäure (2) durch mehrstündige Behandlung mit Natriumamalgam in Bernsteinsäure verwandelt wird, wie diefs Kekulé (3) für die Fumar- und Maleïnsäure nachgewiesen hat. Perkin nimmt hiernach an, dafs aus der Chlormaleïnsäure, $C_8H_3ClO_8$, zuerst Maleïnsäure, $C_8H_4O_8$, und aus dieser dann Bernsteinsäure, $C_8H_6O_8$, entstehe.

Weinsäure und Traubensäure.

H. Hornemann (4) hat eine Reihe von Versuchen angestellt über die Bildung von Weinsäure und Traubensäure durch Einwirkung von Salpetersäure auf verschiedene Kohlehydrate, zur Entscheidung der Frage, ob diese Säuren, wie Liebig (5) und Heintz (6) vermutheten, aus vorher gebildeter Zuckersäure oder Schleimsäure entstehen, oder ob, wie Carlet (7) annimmt, aus der optisch inactiven Schleimsäure (also auch aus Milchzucker, Dulcit und Mannit) nur die ebenfalls inactive Traubensäure sich bilde. Hornemann bestätigt durch seine Versuche die Annahme, dafs das Auftreten von Weinsäure oder Traubensäure auf die vorherige Bildung von Zuckersäure oder Schleimsäure zurückzuführen sei; wahrscheinlich entsteht aber zwischen Zuckersäure und Weinsäure noch eine andere, diesen nahe verwandte, aber nur amorphe Salze bildende Säure. — Sofern aus allen Zuckerarten, die ausschliefslich Zuckersäure (und keine Schleimsäure) bilden, sowie auch aus Zuckersäure selbst Weinsäure erhalten wird, so mufs die (auch aus Milchzucker reichlich entstehende) Zuckersäure als das Mittelglied zwischen dem

(1) Chem. Soc. J. [2] I, 198; Ann. Ch. Pharm. CXXIX, 373; Zeitschr. Chem. Pharm. 1863, 472; J. pr. Chem. XCI, 59; Chem. Centr. 1863, 948; Bull. soc. chim. VI, 40. — (2) Jahresber. f. 1860, 252. — (3) Jahresber. f. 1861, 365. — (4) J. pr. Chem. LXXXIX, 283; Chem. Centr. 1864, 150. — (5) Jahresber. f. 1859, 281. — (6) Jahresber. f. 1860, 259. — (7) Jahresber. f. 1861, 367.

Milchzucker und der Weinsäure betrachtet werden, während die Schleimsäure die Bildung der Traubensäure bedingt. Die relativen Mengen der von Hornemann aus den verschiedenen Kohlehydraten erhaltenen Säuren waren folgende :

Weinsäure und Traubensäure.

	in 100 Th. Säure	
	Weinsäure	Traubensäure
Milchzucker	55,4	44,6
Gummi	63,0	37,0
Rohrzucker	59,7	40,3
Stärkmehl	100	—
Rechtstraubenzucker . . .	100	—
Linksfruchtzucker . . .	—	100
Zuckersäure	72,6	27,4
Schleimsäure	?	100

Rechtstraubenzucker liefert demnach reine Rechtsweinsäure; mit der Abnahme der Drehung nach Rechts findet man bei anderen Zuckerarten Gemenge von Rechtsweinsäure und Traubensäure, ohne dafs jedoch ein bestimmtes Verhältnifs zwischen dem Rotationsvermögen der angewendeten Substanz und der Menge der entstehenden Säure zu bemerken wäre; aus Linksfruchtzucker entsteht dagegen nur Traubensäure. Aus Zuckersäure (deren Rotationsvermögen doppelt so grofs als das der Rechtsweinsäure ist) entstehen beide Säuren. Die völlige Abwesenheit der Weinsäure unter den Oxydationsproducten der Schleimsäure ist nicht mit Sicherheit dargethan.

Nach Versuchen von Dessaignes (1) bildet sich die (von Pasteur (2) durch Erhitzen des weins. Cinchonins erhaltene) inactive Weinsäure auch bei längerem (100 stündigem) Sieden einer wässerigen Lösung von Weinsäure oder Traubensäure für sich oder mit verdünnter Schwefelsäure oder Salzsäure, oder auch beim fünfstündigen Erhitzen der trockenen Weinsäure auf 170 bis 180°.

(1) Bull. soc. chim. V, 355; Zeitschr. Chem. Pharm. 1863, 576; Chem. Centr. 1864, 350. — (2) Jahresber. f. 1853, 423.

Weinsäure und Traubensäure.

Stets wird aber nur ein kleiner Theil der Säure in die inactive Modification verwandelt. — In einer wässerigen Lösung von Citronensäure entsteht bei 100stündigem Sieden neben einer flüchtigen Säure eine sehr kleine Menge Aconitsäure.

L. Pasteur (1) theilt mit, dafs er ein die Gährung des weins. Kalks bedingendes Infusorium beobachtet habe, welches, wie das eigenthümliche Buttersäureferment (2), den Vibrionen angehört und bei Sauerstoffabschlufs vegetirt. Bringt man nach Pasteur in einen mit reinem Wasser gefüllten Kolben, dessen ausgezogener Hals mit einer gebogenen Glasröhre verbunden ist, etwas weins. Kalk nebst einigen Tausendteln phosphors. Ammoniak sowie phosphors. Alkalien und Erden (am besten die Asche von Hefe oder von Infusorien, nebst Spuren von schwefels. Kalk und Ammoniak) und erhitzt dann das Wasser im Chlorcalciumbad zum Sieden, während die gekrümmte Röhre in siedendes destillirtes Wasser taucht, so erleidet der weins. Kalk (wenn alle Luft ausgetrieben ist und der Kolben erkaltete, während das Wasser, in welches die Röhre taucht, mit einer Oelschicht bedeckt war) durchaus keine Veränderung. Bringt man aber eine sehr kleine Menge der durch freiwillige Gährung des weins. Kalks entstandenen Infusorien in den Kolben (indem man gleichzeitig luftfreies Wasser nachgiefst und die gekrümmte Röhre unter Quecksilber münden läfst), so vermehren sich die Infusorien nach und nach, während der weins. Kalk völlig verschwindet. An der Stelle des letzteren entsteht eine Ablagerung todter Vibrionen, deren Durchmesser bei wechselnder Länge etwa $^{1}/_{1000}$ MM. beträgt und welche bei Sauerstoffabschlufs unter steter Bewegung sich durch Spaltung fortpflanzen. Bringt man in

(1) Compt. rend. LVI, 416; Instit. 1863, 74; Bull. soc. chim. V, 221; N. Arch. phys. nat. XVI, 325; Zeitschr. Chem. Pharm. 1863, 222; Dingl. pol. J., CLXX, 142; J. pr. Chem. LXXXIX, 251. — (2) Jahresber. f. 1861, 727.

einem ähnlichen Apparate weins. Kalk nebst phosphors. Salzen in lufthaltiges Wasser, so gährt ersterer nach einigen Tagen freiwillig, indem zuerst kleinere Infusorien (Monas, Bacterium) auftreten, welche bei 25 bis 30° den vorhandenen Sauerstoff sehr rasch aufnehmen und durch Kohlensäure ersetzen. Erst dann erscheinen die des Sauerstoffs nicht bedürftigen Infusorienfermente. Pasteur schliefst hieraus, dafs künstliche Mittel zur Entfernung des Sauerstoffs nicht erforderlich seien (sofern letzterer in allen Fällen der freiwilligen Gährung vor ihrem Beginn durch den natürlichen Verlauf selbst weggenommen würde) und dafs das Ferment sich auf Kosten der phosphors. Salze und des Ammoniaks oder der (an und für sich nicht erforderlichen) Eiweifskörper entwickele. Auch die Weinsäure sei in dem vorliegenden Falle ein Nahrungsmittel des Ferments, dessen geheimnifsvolle Thätigkeit wie bei allen Gährungserscheinungen in einer nicht von Sauerstoffverbrauch begleiteten Ernährung bestehe. Weinsäure und Traubensäure.

Bezüglich der Untersuchungen von H. Schiff über Ditartrylsäure (Diweinsäure), Isotartridsäure, Citronensäure und Dibernsteinsäure verweisen wir auf die nun erschienene ausführliche Abhandlung (1) und die schon im Jahresbericht f. 1862, 304 und 311 enthaltenen vorläufigen Notizen.

L. Meyer (2) hat die von Löwig (3) dargestellten schönen Krystalle des Desoxalsäureäthyläthers als monoklinometrische Combinationen von $\infty P . 0P . \infty P\infty . P\infty . (P\infty) . 2P2$, mit Winkeln von $\infty P : \infty P = 46^\circ 12'$ im klinodiagonalen Hauptschnitt, $(P\infty) : (P\infty)$ am Pol $= 57^\circ 37'$, $0P : P\infty = 144^\circ 12'$, $2P2 : P\infty = 133^\circ 40'$, $2P2 : 0P = 115^\circ 21'$, $2P2 : \infty P = 151^\circ 12'$ bestimmt. Das Verhältnifs der Klinodiagonale zur Orthodiagonale zur Desoxalsäureäthyläther.

(1) Ann. Ch. Pharm. CXXV, 129; Ann. ch. phys. [3] LXIX, 257; im Ausz. Zeitschr. Chem. Pharm. 1863, 259; Chem. Centr. 1863, 769. (2) Pogg. Ann. CXX, 605; im Ausz. Chem. Centr. 1864, 303. — (3) Vgl. Jahresber. f. 1861, 600.

Hauptaxe ist = 2,3529 : 1 : 1,8252. Der schiefe Axenwinkel = 85°8'. Die Ebene der optischen Axen ist rechtwinkelig gegen die Hauptaxe, die Substanz optisch negativ, der scheinbare Winkel der optischen Axen nach Websky's Messungen 40 bis 50° und die Spaltbarkeit parallel ∞P∞.

Citronensäure.

Ein von R. Otto (1) nach dem S. 378 angegebenen Verfahren dargestelltes amorphes Bleisalz der *Citronensäure* entspricht bei 100° getrocknet der Formel $C_{12}H_4Pb_4O_{14} + 2HO$; es verliert bei 200° den Wassergehalt ohne sich zu färben, und liefert, nach Abscheidung des Blei's mit Schwefelwasserstoff, unveränderte Citronensäure. Ein basisches Salz von der Formel $C_{12}H_5Pb_3O_{14} + 2PbO + 3HO$ (bei 100°) wurde durch zweistündiges Kochen von citronens. Ammoniak mit Bleiessig erhalten; es verlor bei 150° den Wassergehalt. — *Aconitsäure* gab ein basisches Salz $C_{12}H_3Pb_3O_{12} + 2PbO + 2HO$ (bei 100°); *Itaconsäure* basische Salze von einer der Formel $C_{10}H_4Pb_2O_8 + 2PbO$ nahe kommenden Zusammensetzung; *Citraconsäure* das Salz $C_{10}H_4Pb_2O_8 + 2PbO$; *Mesaconsäure* ein der Formel $C_{24}H_{12}Pb_8O_{24}$ entsprechendes Doppelsalz von neutralem mesacons. mit basisch-essigs. Blei.

Erwärmt man, nach C. Wilde (2), getrocknete Citronensäure mit 2 Th. concentrirter Schwefelsäure im Wasserbad, so entwickelt sich, wie schon Robiquet fand, Kohlenoxyd, Kohlensäure, Aceton und zuletzt auch schweflige Säure. Im Mittel von vier Versuchen ist das Verhältniſs des als Kohlensäure zu dem als Kohlenoxyd austretenden Kohlenstoffs wie 5 : 3, oder 7,3 pC. des Kohlenstoffs der Citronensäure entwickeln sich als Kohlensäure und 4,5 pC. als Kohlenoxyd; stets bleibt aber, auch bei Anwendung gröſserer Mengen von Schwefelsäure, ein Theil der Citronensäure unzersetzt. Die rückständige mit Was-

(1) In der S. 378 angef. Abhandl. — (2) Ann. Ch. Pharm. CXXVII, 170; im Ausz. J. pr. Chem. XC, 383; Chem. Centr. 1864, 48; Bull. soc. chim. VI, 142.

ser verdünnte Masse liefert nach der Entfernung der Schwefelsäure mit kohlens. Blei und theilweisem Sättigen des bleifreien Filtrats mit kohlens. Baryt ein beim Verdampfen der Lösung unter 40° in fettglänzenden gelben Krystallen anschiefsendes Barytsalz, dessen Zusammensetzung (bei 60 bis 70° getr.) der Formel $C_{10}H_7BaS_2O_{10}$ entspricht, wonach sich, ohne Berücksichtigung des Acetons, die Zersetzung der Citronensäure durch Schwefelsäure durch die Gleichung : $3\,C_{12}H_8O_{14} + 2\,S_2H_2O_8 = 2\,C_{10}H_8S_2O_{10} + 5\,C_2O_4 + 3\,C_2O_2 + 6\,H_2O_2$ ausdrücken liefse. Das sauer reagirende Barytsalz ist leicht löslich in Wasser, schwer löslich in Weingeist und wird durch neutrales essigs. Blei, salpeters. Silber, Quecksilber- und Eisenchlorid nicht gefällt; salpeters. Quecksilberoxydul und Bleiessig geben weifse Niederschläge. Die mit Barytwasser neutralisirte Lösung des Salzes trübt sich beim Erhitzen unter Fällung von kohlens. Baryt und das (durch Kohlensäure vom Barytüberschufs befreite) Filtrat erstarrt nach dem Verdampfen zu einer aus feinen Nadeln bestehenden, in Weingeist schwer löslichen Krystallmasse, deren Zusammensetzung der Formel $C_6H_5BaS_2O_8$ entspricht. Im reinen Zustande entwickelt dieses Salz beim Vermischen mit Schwefelsäure keinen Geruch nach Aceton, wohl aber die durch Kochen des Salzes $C_{10}H_7BaS_2O_{10}$ mit Barytwasser erhaltene Flüssigkeit. — Citraconsäureanhydrid entwickelt mit rauchender Schwefelsäure erst bei 150 bis 160° Kohlensäure und bei 220° auch Kohlenoxyd. Citronensäure.

L. Carius (1) hat, von der Beobachtung ausgehend, dafs viele nicht gesättigte organische Verbindungen (vgl. Aethylen und seine Homologen bei Alkoholen) mit unterchloriger Säure durch einfache Addition sich verbinden, die Citraconsäure.

(1) Ann. Ch. Pharm. CXXVI, 195; im Ausz. Verhandl. des naturhist.-med. Vereins zu Heidelberg III, 14; J. pr. Chem. XC, 188; Chem. Centr. 1863, 787; Ann. ch. phys. [3] LXIX, 112; Bull. soc. chim. V, 509.

Citraconsäure.

Citraconsäure in ihrem Verhalten gegen letztere untersucht. Wässerige unterchlorige Säure (wie sie durch Behandlung von in Wasser vertheiltem Quecksilberoxyd mit Chlor erhalten wird) wirkt sehr energisch auf eine Lösung von Citraconsäure ein; bei einem Ueberschufs der ersteren entsteht neben Kohlensäure ein dem Aethylenchlorür ähnlich riechender Körper, wahrscheinlich $C_6H_4Cl_2$. Am besten verfährt man mit dem Barytsalz in folgender Weise. Man sättigt eine Lösung von Citraconsäureanhydrid in 100 Th. Wasser heifs mit kohlens. Baryt und vermischt die erkaltete Flüssigkeit allmälig mit einer höchstens 1 bis 2 procentigen Lösung von unterchloriger Säure, so dafs auf 1 Mol. des Anhydrids etwas mehr als 2 Liter Chlor verbraucht werden. Nachdem der Geruch der unterchlorigen Säure beim Stehen im Dunkeln durch den des oben erwähnten Körpers ersetzt ist, fällt man zuerst das gelöste Quecksilber durch (nicht überschüssigen) Schwefelwasserstoff, dann den Baryt genau durch Schwefelsäure und verdampft das Filtrat wiederholt bis zur Entfernung aller Salzsäure. Die zurückbleibende, mit etwas Thierkohle entfärbte Säure, die *Chlorcitramalsäure*, bildet bei 100° oder im leeren Raum getrocknet eine feste, farblose, unkrystallisirbare Substanz, welche an der Luft feucht wird und sich in allen Verhältnissen in Wasser und Alkohol löst. Sie schmilzt erst über 100° und destillirt bei stärkerem Erhitzen theils unzersetzt, theils unter Bildung von Wasser und einer neuen chlorhaltigen Säure. Die Chlorcitramalsäure hat die Formel $C_{10}H_7ClO_{10} = \left.\begin{matrix}C_{10}H_4O_4\\Cl\end{matrix}\right\}O_6, H_3$; sie tauscht leicht 2 At. Wasserstoff gegen Metalle aus. Die kalt mit Ammoniak neutralisirte Lösung wird durch Chlorbaryum krystallinisch, durch essigs. Blei oder salpeters. Silber flockig gefällt; alle diese Niederschläge sind in der freien Säure wie in Essigsäure leicht löslich. Das neutrale Kalisalz, $C_{10}H_5K_2ClO_{10}$, und das Ammoniaksalz sind zerfliefslich, nur undeutlich krystallisirbar und ohne

Bildung von Chlormetall kaum darstellbar; das schwer lösliche Barytsalz, $C_{10}H_5Ba_2ClO_{10} + 4HO$, krystallisirt in mikroscopischen monoklinometrischen Tafeln, welche in gelinder Wärme verwittern. Das saure Barytsalz ist leicht löslich und gummiähnlich. Das Bleisalz, $C_{10}H_5Pb_2ClO_{10}$, ist ein amorphes, weifses Pulver, ebenso das sehr leicht zersetzbare Silbersalz. Bei Gegenwart von überschüssiger Säure kann die Lösung der Salze ohne Veränderung erwärmt werden; die neutralen Salze werden dagegen in gelinder Wärme allmälig, beim Kochen mit Wasser sehr rasch zersetzt (entsprechend der Gleichung : $C_{10}H_5K_2ClO_{10} + 2HO = KCl + C_{10}H_7KO_{12}$), unter Bildung des Kalisalzes einer neuen, der Weinsäure homologen und defshalb *Citraweinsäure* genannten Säure. Zink löst sich in der Chlorcitramalsäure unter Wasserstoffentwickelung auf; die Lösung enthält neben Chlorzink *Citramalsäure*, welche der Aepfelsäure homolog ist und nach der Gleichung $C_{10}H_7ClO_{10} + H_2 = HCl + C_{10}H_8O_{10}$ entsteht. Citraconsäure.

Erhitzt man Schleimsäure, $C_{12}H_{10}O_{16}$, mit überschüssiger Jodwasserstoffsäure und Phosphor 20 Stunden auf 140°, so entsteht, nach einer vorläufigen Mittheilung von Al. Crum-Brown (1), neben einer reichlichen Menge von Kohlensäure eine in Schuppen krystallisirende, bei 145° schmelzbare Säure, deren Silbersalz (mit 60 pC. Silber) der Formel $C_{12}H_8Ag_2O_8$ entspricht. Die Säure scheint demnach Adipinsäure zu sein. Sie bildet mit Alkalien, alkalischen Erden und Kupfer lösliche Salze; das Ammoniaksalz wird durch Eisenchlorid röthlich, durch salpeters. Silber weifs gefällt. Schleimsäure.

C. Wilde (2) hat einige Versuche über das Verhalten der Chelidonsäure in der Wärme angestellt. Ein Chelidonsäure.

(1) Ann. Ch. Pharm. CXXV, 19; Zeitschr. Chem. Pharm. 1863, 54; Chem. Centr. 1863, 526; Bull. soc. chim. V, 372. — (2) Ann. Ch. Pharm. CXXVII, 164; im Ausz. Chem. Centr. 1864, 25; Bull. soc. chim. VI, 147.

Chelidonsäure. Silbersalz von der Formel $C_{14}H_3AgO_{12} + 2HO$ erhält man, wenn das durch Fällung des Natronsalzes erhaltene zweibasische Salz aus sehr verdünnter Salpetersäure umkrystallisirt wird. Es bildet weifse Nadeln, welche den Wassergehalt erst bei 140 bis 150° verlieren. — Bei 150° verliert die Chelidonsäure (wie schon Lerch beobachtete) Wasser; bei 220° entweicht unter Aufschäumen Kohlensäure, neben einer geringen Menge eines zwischen 53 und 58° schmelzbaren Sublimats. Der Kohlensäureverlust der bei 100° getrockneten Chelidonsäure beträgt 40,4 bis 42,6 pC. Der schwarze Rückstand giebt an heifses Wasser, unter Rücklassung von 12,3 pC. Kohle, eine braungelbe krystallinische Säure ab. Der Silbergehalt des Silbersalzes, sowie der Kohlenstoff und Wasserstoff der aus dem Silbersalz dargestellten, weifse, bei 230° schmelzende Nadeln bildenden Säure entsprechen den noch zu bestätigenden Formeln $C_{30}H_{12}Ag_2O_{28}$ und $C_{30}H_{14}O_{28}$. Beim Vermischen eines wässerigen Breies von Chelidonsäure mit überschüssigem Brom entsteht ohne Gasentwickelung ein ölartiger Körper neben Bromwasserstoff. Bei der Destillation bleibt neben einer wässerigen, Oxalsäure enthaltenden Flüssigkeit ein schweres, beim Erkalten erstarrendes Oel A zurück, während mit den Wasserdämpfen ein anderes Oel B überdestillirt. Der Körper A hat nach dem Umkrystallisiren aus Aether die Zusammensetzung und die wesentlichsten Eigenschaften des fünffach-gebromten Acetons, $C_6HBr_5O_2$, nur dafs letzteres, wie es durch Einwirkung von Brom auf Aceton im Sonnenlicht erhalten wird, bei 71 bis 72° schmilzt, während der aus Chelidonsäure gewonnene Körper keinen bestimmten Schmelzpunkt zeigte. Das (aus Aceton dargestellte) fünffach-gebromte Aceton bildet eine weifse, strahlige Krystallmasse, welche sich nicht in Wasser oder kohlens. Natron, nur wenig in kaltem Weingeist aber leicht in Aether löst. Das flüchtige Oel B hat die Zusammensetzung des Bromoforms, C_2HBr_3. Indem Wilde das Bromoform als secundäres Product

betrachtet, giebt Er für die Zersetzung der Chelidonsäure durch Brom die Gleichung : $C_{14}H_4O_{12} + 10 Br + 6 HO = C_6HBr_5O_2 + 5 HBr + 2 C_4H_2O_8$.

F. Calvert (1) hat gefunden, daſs bei der Absorption von Sauerstoffgas durch eine Lösung von Pyrogallussäure (oder auch von Gallussäure) in Kali Kohlenoxyd entwickelt wird. Die Menge des letzteren schwankt von 2-4 Volumprocent des Sauerstoffs, je nach der Concentration der angewendeten Lösung der Pyrogallussäure. Das Maximum an Kohlenoxyd bildet sich mit einem Gemenge von 1 Aeq. der Säure und etwas mehr als 1 Aeq. des Alkalis. — S. Cloëz (2) bestätigt die Angabe Calvert's. Er fand, daſs sich auf 100 Vol. reinen Sauerstoff 3,51 Vol. Kohlenoxyd bilden. Auch atmosphärische Luft erzeugt dieses Gas in Berührung mit Pyrogallussäure und Kali, aber in etwas geringerer Menge (nur 2,6 Volumprocent des Sauerstoffs). — Boussingault (3) zeigt, daſs Er schon 1862 die nämliche Beobachtung gemacht habe. Auch nach Seinen Versuchen bildet sich mit reinem Sauerstoff (unter bisweilen starker Wärmeentwickelung) etwas mehr Kohlenoxyd als mit einem Gemenge von Sauerstoff und Stickstoff, und wenn letzterer vorherrscht, wie in der atmosphärischen Luft, so hat die Kohlenoxydbildung kaum einen Einfluſs auf die Bestimmung des Sauerstoffgehaltes der Luft mittelst Pyrogallussäure. Boussingault überzeugte sich, daſs Gallussäure und Gerbsäure unter denselben Bedingungen ebenfalls etwas Kohlenoxyd entwickeln. Pyrogallussäure.

K. Kraut und G. v. Delden (4) haben das Catechin, Catechin.

(1) Compt. rend. LVII, 873; Instit. 1863, 381; Chem. News VIII, 272; Zeitschr. Chem. Pharm. 1863, 684; Chem. Centr. 1864, 308. — (2) Compt. rend. LVII, 875; Instit. 1863, 382; Zeitschr. Chem. Pharm. 1863, 686; Chem. Centr. 1864, 309. — (3) Compt. rend. LVII, 885; Ann. Ch. Pharm. CXXX, 248 (sammt den Angaben von Calvert und Cloëz); Chem. Centr. 1864, 309. — (4) Ann. Ch. Pharm. CXXVIII, 285; Vierteljahrsschr. pr. Pharm. XIII, 205; im Ausz Bull. soc. chim. VI, 200.

Catechin. dessen Formel bisher noch unsicher war, nochmals der Analyse unterworfen. Das leichter zerreibliche braune (Bombay-)Catechu eignet sich zur Darstellung nach Wackenroder's (1) Vorschrift besser als das gelbe, wenn man zum Entfärben ausgewaschene und unter Wasser aufbewahrte Thierkohle anwendet, das beim Erkalten niederfallende Catechin möglichst stark prefst und rasch über Vitriolöl trocknet. Das bei 100° im Wasserstoffstrom getrocknete Catechin hat die Formel $C_{24}H_{12}O_{10}$; bei längerem Trocknen wird es unter Wasserverlust gelb und ist dann nach Neubauer's Analyse = $3 C_{24}H_{12}O_{10} - 2 HO$. Die Analyse von Zwenger gab $C_{24}H_{12}O_{10}, HO$, die von Hagen $C_{24}H_{12}O_{10}, 2 HO$, die von Delffs $C_{24}H_{12}O_{10}, 3 HO$. Für das neben Schwefelsäure an der Luft getrocknete Catechin fanden Kraut und Delden $C_{24}H_{12}O_{10}, 4 HO$, für das lufttrockene $2 C_{24}H_{12}O_{10}, 9 HO$. Das von Neubauer beschriebene Zersetzungsproduct des Catechins durch verdünnte Schwefelsäure, das *Catechuretin*, erhält man am besten durch Einleiten von Wasserstoff- und Salzsäuregas in die siedende alkoholische Lösung des Catechins und Auswaschen des braunen Brei's mit Weingeist und Wasser. Bei 100° im Wasserstoffstrom getrocknet ist es $C_{24}H_{10}O_8$, lufttrocken $2 C_{24}H_{10}O_8, 7 HO$. Die von Sacc (2) angegebene Bildung von Traubenzucker findet bei braunem Catechu nicht statt. Mit Bromwasser verwandelt sich das Catechuretin in gelbrothes, selbst in kochendem Wasser unlösliches *Bromcatechuretin*, $C_{24}Br_4H_6O_8$. Das Catechin, $C_{24}H_{12}O_{10}$, ist isomer mit Piperinsäure und verwandelt sich wie diese (3) beim Schmelzen mit Kalihydrat in Protocatechusäure.

Thiochronsäure. Ph. Greiff (4) hat nachgewiesen, dafs einigen der von O. Hesse (5) beschriebenen Zersetzungsproducte des

(1) L. Gmelin's Handbuch der Chemie, 4. Aufl., VI, 303. — (2) Jahresber. f. 1861, 710. — (3) Jahresber. f. 1861, 386. — (4) Zeitschr. Chem. Pharm. 1863, 340, 374; Chem. Centr. 1863, 1044. — (5) Jahresber. f. 1860, 279.

Thiochronsäure.

Chloranils, namentlich der Thiochronsäure, Euthiochronsäure und Disulfodichlorsalicylsäure andere Formeln zukommen. Zur Darstellung des Chloranils empfiehlt Greiff, das Product der 4-5stündigen Einwirkung von Salzsäure und chlors. Kali auf Kreosot nach dem Erkalten zuerst mit Wasser und dann (zur Entfernung eines rothen Harzes) so lange mit kaltem Weingeist auszuwaschen, bis letzterer ungefärbt abläuft. Das rothe Harz liefert, nach dem Abdestilliren des Alkohols von Neuem mit Salzsäure und chlors. Kali behandelt, noch ansehnliche Mengen von Chloranil. — Die klare Lösung des Chloranils in concentrirtem wässerigem saurem schwefligs. Kali setzt zuerst weiſse, dann gelbe Krystalle und bei längerem Stehen nochmals weiſse, warzenförmige Kugeln ab, welche letztere sehr leicht löslich sind. Die gelben, dem rhombischen System angehörenden Krystalle sind thiochrons. Kali und werden durch öfteres Auflösen, Umkrystallisiren und Abgieſsen von dem weiſsen Körper rein erhalten. Sie entsprechen der Formel $C_{12}H_5K_5S_{10}O_{36} + 7\,HO$, lösen sich leicht in heiſsem, wenig in kaltem Wasser und gar nicht in starkem Alkohol. Die wässerige Lösung färbt sich mit Natronlauge oder Eisenchlorid rothbraun, mit Schwefelsäure und Zink entwickelt sie zuerst Schwefelwasserstoff, dann schweflige Säure. Für die Bildung des thiochrons. Kali's giebt Greiff die Gleichung: $C_{12}Cl_4O_4 + 5(S_2O_4, KO, HO) + S_2O_4 + 4\,HO = C_{12}H_5K_5S_{10}O_{36} + S_2O_6 + 4\,HCl$. Es entsteht dabei keine Kohlensäure, sondern Schwefelsäure. Auch mit saurem schwefligs. Natron bildet sich aus Chloranil Thiochronsäure, aber das sehr leicht lösliche Natronsalz scheidet sich nur aus ganz concentrirter Lösung ab. — Vermischt man die heiſse wässerige Lösung des thiochrons. Kali's mit Kalilauge, so setzen sich aus der anfangs rothen, dann schmutziggelben Flüssigkeit citronengelbe prismatische Krystalle von euthiochrons. Kali, mit Natronlauge ein etwas dunklerer Niederschlag von euthiochrons. Natron ab. Die Euthiochronsäure bildet sich hierbei durch Austreten

Thiochronsäure. von schwefliger Säure nach der Gleichung : $C_{12}H_{10}S_{10}O_{36}$ = $C_{12}H_6S_4O_{20}$ + 6 SO_2 + 4 HO. Das durch wiederholtes Fällen mit Natronlauge und Waschen mit kaltem Wasser gereinigte *euthiochrons. Natron*, $C_{12}H_2Na_4S_4O_{20}$ + 2 HO, bildet gelbe mikroscopische Prismen, deren wässerige Lösung neutral ist und durch Zusatz von Natronlauge oder Alkohol das Salz unverändert fallen läfst. Es entwickelt mit Schwefelsäure keine schweflige Säure, aber mit Zink und Salzsäure Schwefelwasserstoff; es wird durch salpeters. Silber, essigs. Blei, Chlorbaryum und Chlorcalcium gelb gefällt, durch Eisenchlorid braunroth gefärbt und scheidet mit Salzsäure erwärmt feine rothe Nadeln aus. *Euthiochrons. Kali*, $C_{12}H_2K_4S_4O_{20}$ + 2 HO, ist leicht in kaltem Wasser löslich und verhält sich sonst wie das Natronsalz. *Euthiochrons. Baryt*, $C_{12}H_2Ba_4S_4O_{20}$ + 9 HO, ist ein ochergelber, nicht in Wasser, aber leicht in Säuren löslicher Niederschlag, der bei 130° 6 HO zurückhält. — Die von Hesse Disulfodichlorsalicylsäure genannte, durch Behandlung von Chloranil mit saurem schwefligs. Ammoniak oder (neben Thiochronsäure) mit saurem schwefligs. Kali entstehende Säure, erhält man nach Greiff als weifses schwerlösliches Kalisalz in beträchtlicherer Menge bei Anwendung einer verdünnten Lösung des sauren schwefligs. Kali's. Es hat die Formel $C_{12}H_2Cl_2K_2S_4O_{16}$ + 4 HO, wird bei 130° wasserfrei und bildet nach wiederholtem Umkrystallisiren aus Wasser blendend weifse, irisirende Schuppen. Durch Eisenchlorid wird die Lösung des Salzes indigblau, durch Alkalien braunroth gefärbt; beim Kochen mit letzteren entstehen euthiochrons. Salze, die sich als gelbe Niederschläge absetzen. Die Bildung der Euthiochronsäure erfolgt nach der Gleichung : $C_{12}H_4Cl_2S_4O_{16}$ + 2 KHO_2 = $C_{12}H_6S_4O_{20}$ + 2 KCl. Greiff vermuthet, dafs die Dichlorsulfosalicylsäure in einfacher Beziehung stehe zur Disulfohydrochinonsäure, $C_{12}H_6S_4O_{16}$, und schlägt deshalb für erstere den Namen *Disulfodichlorhydrochinonsäure* vor.

Phtalsäure.

Die Phtalsäure und ihr Anhydrid werden nach einer vorläufigen Mittheilung von H. Müller (1) beim Erwärmen mit Phosphorsuperchlorid leicht in *Phtalylchlorid* übergeführt. Dasselbe ist eine schwere, schwach gelblich gefärbte, beim Abkühlen nicht erstarrende Flüssigkeit, welche bei etwa 270° ohne Zersetzung destillirt und in Berührung mit Wasser unter Bildung von krystallisirter Phtalsäure zerfällt. Die durch Einwirkung des Chlorids auf Aethyl-, Amyl- und Phenyl-Alkohol gebildeten Aether sind schwere, beim Erwärmen aromatisch riechende Flüssigkeiten. Durch Behandlung von Phtalsäure mit concentrirter Salpetersäure läfst sich nur schwierig Nitrophtalsäure gewinnen, sofern stets dabei eine beträchtliche Menge einer krystallisirbaren, in Wasser und Alkohol leicht löslichen Säure entsteht, welche von einer zweiten, nicht krystallisirbaren begleitet ist. Man bereitet defshalb die Nitrophtalsäure am besten direct aus Naphtalin mittelst Salpetersäure, obwohl auch hier die Ausbeute nur gering ist. Durch Reductionsmittel wird die Nitrophtalsäure leicht in *Amidophtalsäure* verwandelt, welche in citrongelben Krystallen anschiefst und deren Lösung in Wasser, Alkohol oder Aether prachtvoll grüne Fluorescenz zeigt.

Camphersäure.

F. Monoyer (2) giebt an, dafs die von Blumenau (3) durch Behandlung von Campher mit Salpetersäure erhaltene, als eigenthümlich betrachtete Säure wasserfreie Camphersäure sei, welche sich durch stärkeres Erhitzen des Products bilde (vgl. S. 396). Zur Darstellung der Camphersäure empfiehlt Er, den Campher mit 10 Th. concentrirter Salpetersäure und einigen Platinschnitzeln unter zeitweiser Erneuerung der Säure bis zum Verschwinden der aufschwimmenden Oelschichte zu kochen und dann die beim Erkalten auskrystallisirende Camphersäure nach dem Ab-

(1) Zeitschr. Chem. Pharm. 1863, 257; Chem. Centr. 1863, 929. — (2) Bull. soc. chim. V, 578; J. pharm. [3] XLV, 177; Zeitschr. Chem. Pharm. 1864, 124; Chem. Centr. 1864, 541. — (3) Jahresber. f. 1847 u. 1848, 522.

Camphersäure.

giefsen der Salpetersäure in einer Porcellanschale bis zum Auftreten weifser Dämpfe zu erhitzen. Das zurückbleibende Gemenge von Camphersäurehydrat mit wenig Anhydrid wird entweder durch Kochen mit Wasser in ersteres, oder durch Destillation in letzteres verwandelt. Löst man dasselbe in heifsem Alkohol, so krystallisirt beim Erkalten, besonders auf Zusatz von etwas Wasser, nur Camphersäureanhydrid aus. — J. Chautard hat früher (1) angegeben, dafs der aus der *Matricaria* erhaltene linksdrehende Campher mit dem rechtsdrehenden aus Japan nach gleichen Gewichten gemischt einen optisch unwirksamen Campher liefert und dafs aus dem linksdrehenden und dem optisch unwirksamen Campher durch Einwirkung von Salpetersäure Camphersäuren erhalten werden, von derselben Zusammensetzung wie die Säure aus rechtsdrehendem Campher, aber verschieden in optischer und krystallographischer Beziehung. Er theilt jetzt (2) mit, dafs noch eine vierte, ihrer Constitution nach inactive Camphersäure existire. Die der Traubensäure entsprechende, in Folge der Vereinigung der optisch entgegengesetzten Camphersäuren inactive Säure, die *Paracamphersäure*, erhält man entweder durch directe Oxydation des der Traubensäure entsprechenden Camphers, oder durch Vermischen der rechts- und der linksdrehenden Camphersäure nach gleichen Gewichten in concentrirter alkoholischer Lösung. Unter erheblicher, selbst 30° betragender Temperaturerhöhung scheidet sich in diesem Fall die Säure als reichlicher weifser Niederschlag aus. Die Paracamphersäure unterscheidet sich, abgesehen von ihrer Wirkungslosigkeit auf das polarisirte Licht, von den isomeren Säuren durch ihre geringere Löslichkeit; 100 Th. Alkohol lösen 33 Th., 100 Th. Aether 28 Th., 100 Th. Wasser nur 1 Th.; in Chloroform ist sie noch weniger löslich. Sie krystallisirt nur schwierig in

(1) Jahresber. f. 1853, 430. — (2) Compt. rend. LVI, 698; Instit. 1863, 134; Ann. Ch. Pharm. CXXVII, 121; J. pr. Chem. XC, 251; Zeitschr. Chem. Pharm. 1863, 703; Chem. Centr. 1863, 858.

dem schief-rhombischen System angehörenden, keine Hemiedrie zeigenden Formen. Die Salze der Alkalien sind in Wasser leicht löslich und nicht krystallisirbar. Das Barytsalz bildet prismatische, in etwa 10 Th. Wasser lösliche Nadeln. Erhält man 10 Th. Paracamphersäure mit 20 Th. absolutem Alkohol und 5 Th. Schwefelsäure im Sieden und vermischt dann mit Wasser, so scheidet sich ein zähes Oel aus, welches in der Wärme in den Aether der Paracamphersäure und in wasserfreie Paracamphersäure zerfällt. Löst man das Gemisch in siedendem Alkohol, so krystallisirt letztere aus, aus dem Filtrat wird der Aether durch Wasser gefällt. Die wasserfreie Säure krystallisirt aus Chloroform in kleinen Nadeln; 100 Th. Chloroform lösen 25 Th., 100 Th. Aether 4 Th., 100 Th. Alkohol nur $1^1/_2$ Th. Der Paracamphersäureäther ist ein farbloses, stark riechendes Oel von dem Siedepunkt 270 bis 275° und dem spec. Gew. 1,03 bei 15°. Mit siedender Kalilauge zerfällt er unter Bildung einer inactiven Camphersäure, welche verschieden ist von der zur Darstellung angewendeten. Sie ist pulverförmig, unkrystallisirbar, fast ganz unlöslich, schmelzbar und theilweise unter Wasserverlust sublimirend. Die Lösung in Chloroform zeigt kein Rotationsvermögen und enthält demnach die vierte, der Constitution nach inactive, Camphersäure. Chautard erwähnt noch, dafs er aus dem inactiven Lavendelcampher eine Camphersäure erhalten habe, welche mit der direct dargestellten Paracamphersäure vollkommen identisch sei. Camphersäure.

H. Schwanert (1) hat die Einwirkung der Salpetersäure auf Campher, so wie auf eine Anzahl ätherischer Oele und Harze untersucht. Er fand, dafs dabei fast stets eine eigenthümliche dreibasische Säure, die *Camphresinsäure*, entsteht, welche in dem, schon von Laurent und Blumenau unter den Oxydationsproducten des Camphers beobachteten, nicht krystallisirbaren Theil (der Mutterlauge Camphresinsäure.

(1) Ann. Ch. Pharm. CXXVIII, 77; im Ausz. J. pharm. XLV, 177.

Camphresinsäure. der Camphersäure) enthalten ist. Erhitzt man Campher mit 10 bis 12 Th. Salpetersäure von 1,34 spec. Gew. unter öfterem Zurückgiefsen der letzteren, bis keine Einwirkung mehr stattfindet und behandelt dann die durch wiederholtes Verdampfen möglichst von der auskrystallisirenden Camphersäure und der Salpetersäure befreite dickflüssige Mutterlauge mit 10 Th. kaltem Wasser, so löst sich unreine Camphresinsäure auf, während eine andere (unten zu erwähnende) ölige Säure A als schwerere Schichte zurückbleibt. Die filtrirte wässerige Lösung wird so oft verdampft, bis der Rückstand sich klar in kaltem Wasser löst und diese Lösung dann unmittelbar oder nach vorhergehendem Neutralisiren mit Ammoniak durch fractionirte Fällung mit Bleizucker von dem Rest der Camphersäure so wie von einer anderen Säure B (welche sich auch, wie schon Blumenau fand, bei längerem Stehen der verdünnten wässerigen Lösung in zusammenhängenden Krusten abscheidet, aber nur in geringer Menge vorhanden ist) befreit. Die von diesen Bleisalzen abfiltrirte Flüssigkeit wird nun vollständig mit Bleizucker ausgefällt und der ausgewaschene Niederschlag mit Schwefelwasserstoff zersetzt. Das saure Filtrat liefert beim Verdunsten die reine Camphresinsäure als geruchlosen, blafsgelben, dem venetianischen Terpentin ähnlichen dicken Syrup, der sauer, zugleich scharf und bitterlich schmeckt und sich leicht in Wasser, Weingeist und Aether löst. Bei längerem Stehen des nicht zu weit verdampften Syrups an der Luft oder über Schwefelsäure verwandelt sich die Säure in eine weifse krümliche, stets zäh und weich bleibende Masse. Die Analyse derselben führte zur Formel $C_{20}H_{14}O_{14} = \left.\begin{matrix}C_{20}H_{11}O_8\\H_3\end{matrix}\right\}O_6$. Die Salze der Camphresinsäure sind nicht krystallisirbar; die neutralen Salze sind meist fest, amorph, die sauren sind, wie auch die Aether, dicke, zähe, terpentinähnliche Oele. Das *Natronsalz* ist ein auch in Weingeist löslicher braungelber, zu einer brüchigen Masse eintrocknender Syrup; das *Am-*

Camphresinsäure.

moniaksalz verliert beim Verdampfen fast den ganzen Gehalt an Base; das *neutrale Barytsalz*, $C_{20}H_{11}Ba_3O_{14}$, ist ein weifses, amorphes, in Wasser, aber nicht in Weingeist lösliches Pulver; saure Barytsalze lassen sich als feste amorphe Massen oder als braungelber Syrup erhalten. Das *neutrale Kalksalz*, $C_{20}H_{11}Ca_3O_{14}$, ist dem Barytsalz ähnlich und liefert bei der trockenen Destillation ein aromatisch riechendes neutrales Oel, von welchem der bei 100 bis 112° siedende Theil der Formel $C_{16}H_{14}O_2$ entspricht und wahrscheinlich dem Metaceton homolog ist. Der bei 208° siedende Theil besitzt alle Eigenschaften und die Zusammensetzung des Phorons, $C_{18}H_{14}O_2$. *Camphresinsaure Magnesia*, $C_{20}H_{11}Mg_3O_{14}$, durch Fällung mit Weingeist erhalten, ist ein amorpher, zu einer brüchigen Masse eintrocknender Niederschlag; das *neutrale Bleisalz*, $C_{20}H_{11}Pb_3O_{11}$, ein weifses, in Wasser unlösliches Pulver, ebenso das basische Salz, $C_{20}H_{11}Pb_3O_{14} + 2PbO$, welches durch Fällen mit Bleiessig oder Kochen des neutralen Salzes mit letzterem erhalten wird. Das *Silbersalz*, $C_{20}H_{11}Ag_3O_{14}$, ist ein in Wasser wenig löslicher, weifser, das *Kupfersalz*, $C_{20}H_{11}Cu_3O_{14}$, ein blaugrüner Niederschlag. *Camphresins. Aethyl*, $C_{20}H_{11}(C_4H_5)_3O_{14}$, wird durch Erhitzen des Silbersalzes mit Jodäthyl auf 100°, oder durch Behandeln der alkoholischen Lösung der Säure mit Schwefelsäure oder Salzsäure erhalten. Es ist ein nicht flüchtiges, dickflüssiges Oel, von dem spec. Gew. 1,0775 bei 13°, gewürzhaftem Geruch und bitterem Geschmack, leicht in Weingeist und Aether, nur wenig in Wasser löslich. *Diäthylcamphresinsäure*, $C_{20}H_{12}(C_4H_5)_2O_{14}$, entsteht neben dem neutralen Aether beim Einleiten von salzs. Gas in die alkoholische Lösung der Säure und wird dem durch Wasser abgeschiedenen Oel durch schwache Natronlauge entzogen. Schüttelt man diese (mit Salzsäure neutralisirte) Lösung mit Aether, so hinterläfst letzterer die Verbindung als dickes zähes Oel, von dem spec. Gew. 1,128 bei 13°. Es verhält sich gegen Lösungsmittel wie der neutrale Aether,

Camphresinsäure.

reagirt aber stark sauer und wird durch Bleizucker gefällt. Bei längerem Kochen einer Lösung von Camphresinsäure in 2 Th. absolutem Alkohol entsteht ein durch Wasser fällbares, dickes, saures Oel, welches nach der Analyse der durch fractionirte Fällung erhaltenen Bleisalze ein Gemenge von Aethyl- und Diäthylcamphresinsäure ist, von welchen die letztere zuerst ausgefällt wird. *Camphresins. Methyl*, $C_{20}H_{11}(C_2H_3)_3O_{14}$, wird aus der mit Salzsäure gesättigten Lösung der Säure in Holzgeist als aromatisch riechendes, blafsgelbes, dickes Oel abgeschieden. Durch Einwirkung von Phosphorsuperchlorid auf Camphresinsäure entsteht ein nicht flüchtiges, nur wenig Chlor (4,1 pC.) enthaltendes ölartiges Product. Die Lösung der Säure in concentrirter Schwefelsäure entwickelt beim Erwärmen auf 100° unter Bräunung Kohlensäure, aber kein Kohlenoxyd. (Wasserfreie Schwefelsäure verhält sich ähnlich.) Wasser scheidet dann ein braunes Oel ab, aus dessen weingeistiger Lösung sich Camphersäureanhydrid, $C_{20}H_{14}O_6$, in säulenförmigen Krystallen abscheidet. Die über dem Oel stehende wässerige Lösung enthält eine syrupartige schwefelhaltige Säure, welche nur in concentrirter Lösung durch Bleizucker gefällt wird. Beim Erhitzen der Camphresinsäure mit 3 Th. concentrirter Jodwasserstoffsäure auf 100° entsteht unter Abscheidung von Jod eine, noch nicht näher untersuchte, in Wasser lösliche, syrupartige, beim Stehen in braunen Körnern krystallisirende Verbindung. Brom erzeugt bei 10stündigem Erhitzen mit wässeriger Camphresinsäure, leichter noch mit dem Natronsalz, neben Kohlensäure und Bromoform eine bromhaltige Säure. Durch Natriumamalgam wird die Camphresinsäure nicht verändert. — Erhitzt man die Camphresinsäure bei Luftzutritt, so wird sie dünnflüssig und entwickelt unter Bräunung und Wasserverlust weifse Dämpfe. Bei vorsichtiger, sehr langsamer Destillation im Oelbad geht zuerst bei 100° sauer reagirendes, Essigsäure und Aceton enthaltendes Wasser, und dann zwischen 180

und 220° ein ölartiger, zum Theil zu tafelartigen Krystallen erstarrender Körper über; zuletzt bildet sich bei etwa 270° ein weifses krystallinisches Sublimat, während viel Kohle bleibt. Den ölartigen, durch Abgiefsen und wiederholte Destillation von den tafelförmigen Krystallen getrennten Körper bezeichnet Schwanert als *Pyrocamphresinsäure*, die tafelförmigen Krystalle als *Metacamphresinsäure*, das weifse Sublimat ist Camphersäureanhydrid, $C_{20}H_{14}O_6$. Die Pyrocamphresinsäure, $C_{20}H_{14}O_8$, ist ein blafsgelbes, dickflüssiges, in Wasser untersinkendes Oel, von aromatischem Geruch und nur wenig saurem, brennend gewürzhaftem Geschmack; es siedet bei 206 bis 210°, wird bei 0° nicht fest, löst sich nicht in Wasser aber mit stark saurer Reaction in Weingeist und Aether. Das Barytsalz ist ein weifser amorpher Niederschlag, ebenso das Bleisalz, $C_{20}H_{11}Pb_3O_8$. Die Metacamphresinsäure, $C_{20}H_{10}O_{10}$, krystallisirt aus der mit Thierkohle entfärbten weingeistigen Lösung in rhombischen Tafeln, welche bei 89° schmelzen, bei 66° erstarren, sich wenig in kaltem, leicht in heifsem Wasser und in jeder Menge in Aether und Weingeist lösen. Die sauer reagirende wässerige Lösung wird weder für sich noch nach dem Neutralisiren durch Kalk- oder Barytsalze gefällt. Das Bleisalz, $C_{20}H_7Pb_3O_{10}$, ist ein weifser, amorpher Niederschlag. Die Camphresinsäure zerfällt demnach bei der trockenen Destillation in Pyro- und Metacamphresinsäure, Camphersäureanhydrid, Aceton, Essigsäure, Wasser, Kohlensäure und Kohle. — Die S. 396 erwähnte, aus der Mutterlauge der Camphersäure beim Mischen mit Wasser als zähflüssiges Oel sich ausscheidende Säure A ist nur wenig löslich in Wasser, leicht löslich in Weingeist und Aether und verwandelt sich beim Stehen über Schwefelsäure in eine zähe krystallinische Masse, deren Analyse der (nicht weiter controlirten) Formel $C_{20}H_{16}O_{12}$ annähernd entspricht. Die aus der wässerigen Lösung der rohen Camphresinsäure in rindenförmig gruppirten Krystallkörnern sich absetzende Säure B ist in

Camphresinsäure.

Camphresinsäure. Wasser schwer löslich und wird als Natronsalz durch Kalkwasser, Chlorcalcium, Chlorbaryum, salpeters. Silber und Quecksilberchlorid nicht verändert, aber durch Bleizucker, Bleiessig, Eisenchlorid und Kupfervitriol gefällt. Auch für diese Säure ist die Zusammensetzung nicht sicher ermittelt; die Analysen entsprechen nur annähernd der Formel $C_{20}H_{16}O_{10}$. Sofern Schwanert fand, dafs aus 40 Grm. Campher 10 Grm. Camphersäure und 20,2 Grm. Camphresinsäure gebildet werden, und dafs erstere wiewohl langsam durch Kochen mit Salpetersäure ebenfalls in Camphresinsäure übergeht, giebt Er für die Bildung beider aus Campher die Gleichung : $4\,C_{20}H_{16}O_2 + 128\,NHO_6 = C_{20}H_{16}O_8 + C_{20}H_{14}O_{14} + 40\,CO_2 + 162\,HO + 128\,NO_4$. Auch beim anhaltenden Kochen vieler ätherischen Oele und Harze mit concentrirter Salpetersäure wird Camphresinsäure gebildet. Zu ihrer Nachweisung erwärmt man 30 bis 40 Grm. Oel mit dem zehnfachen Gewicht Salpetersäure in einer nur zu $^1/_{20}$ von dem Gemenge erfüllten Retorte bis zur Beendigung der ersten stürmischen Reaction und kocht dann das Ganze unter öfterem Zurückgiefsen der Säure 20 Stunden lang. Die saure Flüssigkeit wird dann mit kaltem Wasser vermischt und das Filtrat so oft verdampft, bis der salpetersäurefreie Rückstand sich klar in Wasser löst. Die Identität der so gewonnenen Säure mit Camphresinsäure wurde durch die Analyse des Bleisalzes, in einzelnen Fällen auch des Barytsalzes dargethan. Die nachstehenden Oele und Harze liefern Camphresinsäure : 1) *Campheröl*, $C_{20}H_{16}O_2$ (neben Camphersäure). 2) *Wermuthöl*, $C_{20}H_{16}O_2$, (ohne Camphersäure); das Oel wird durch Salpetersäure grün, dunkelblau, schwarzbraun und geht dann in ein beim Kochen sich allmälig lösendes, zähes Harz über. 3) *Borneocampher*, $C_{20}H_{18}O_2$ (neben Camphersäure). 4) *Cajeputöl*, $C_{40}H_{18}O_2$ (ohne Camphersäure); das mit Schmidl's (1) Cajeputen-

(1) Jahresber. f. 1860, 480.

bihydrat identische Oel färbt sich mit Salpetersäure allmälig roth und verwandelt sich bei 60° unter heftigem Aufschäumen in ein gelbes, bei 18stündigem Kochen sich lösendes Harz. 5) *Pfeffermünzöl* und Pfeffermünzcampher, $C_{20}H_{20}O_2$, (neben wenig einer krystallisirbaren Säure, deren in Essigsäure unlösliches Kalksalz der Formel $C_{10}H_9Ca_3O_{16}$ entspricht). 6) *Terpentinöl*, $C_{20}H_{16}$; bei 20stündigem Kochen des Oels mit 12 Th. concentrirter Salpetersäure entsteht neben Camphresinsäure und einer geringen Menge der auch aus Pfeffermünzöl erhaltenen Säure, $C_{10}H_{12}O_{16}$, ein blafsgelber harzähnlicher Körper, aus dessen blutrother ammoniakalischer Lösung nach der Entfärbung durch Thierkohle durch Säuren weifse Insolinsäure (1), $C_{18}H_8O_4$, gefällt wird. 7) *Citronenöl*, $C_{20}H_{16}$. 8) Verschiedene Harze und Gummiharze, wie *Osokerit*, *Bernstein*, *Ammoniakgummi*, *Galbanum* und *Cautschuk*. *Elemi*, *Olibanum*, *Mastix* und *Guttapercha* liefern ebenfalls Camphresinsäure, jedoch weniger rein. Camphresinsäure.

Larixinsäure. Die von Stenhouse (2) in der Rinde des Lerchenbaums entdeckte Larixinsäure bildet nach W. H. Miller (3) sowohl sublimirt als aus Wasser krystallisirt monoklinometrische Combinationen, die, weil sie an der Luft rasch matt werden, schwierig mefsbar sind. Die aus wässeriger Lösung erhaltenen unvollkommenen Krystalle zeigten die Formen $\infty P \,.\, (\infty P \infty) \,.\, 0 P \,.\, (P \infty)\, (^2/_3 P \infty)$, mit annähernden Neigungen von $\infty P : 0 P = 71^0 58'$, $(\infty P \infty) : (P \infty) = 120^0 23'$, $(\infty P \infty) : (^2/_3 P \infty) = 111^0 21'$, $(\infty P \infty) : 0 P = 90^0 0'$, und eine deutliche Spaltbarkeit nach 0 P. Die durch Sublimation erhaltenen, der Benzoësäure ähnlichen, silberglänzenden Krystalllamellen haben eine grofse Neigung zur Zwillingsbildung mit dem Orthopinakoïd als Verwachsungsebene.

(1) Jahresber. f. 1855, 481. — (2) Jahresber. f. 1861, 388. — (3) Chem. Soc. J. [2] I, 310.

Abietinsäure. R. L. Maly (1) betrachtet jetzt, in Folge einer erneuten Untersuchung, die von Ihm aus Colophonium dargestellte *Abietinsäure* (2) mit der verdoppelten Formel $C_{88}H_{64}O_{10}$ als eine zweibasische Säure. Die neutralen Alkalisalze entstehen beim Eintragen von trockenem kohlens. Alkali in die kochende alkoholische Lösung der Säure und Verdampfen des Filtrats als gelbliche amorphe, leicht in Wasser und Alkohol, aber nicht in kohlens. Alkali lösliche Masse. Durch Doppelzersetzung werden daraus die meisten anderen abietins. Salze erhalten. Das Ammoniaksalz bildet sich beim Auflösen der Säure in weingeistigem Ammoniak. In wässerigem Ammoniak quillt dieselbe auf und löst sich in der Wärme zu einer gallertartig erstarrenden Masse. Das neutrale Magnesiasalz, $C_{88}H_{62}Mg_2O_{10}$, ist ein Anfangs flockiger, dann dichter Niederschlag; das saure Magnesiasalz, $C_{88}H_{63}MgO_{10}$, wird durch Eintragen von kohlens. Magnesia in die kochende alkoholische Lösung der Säure und Vermischen mit Wasser als leichtes weifses Pulver erhalten. Das Kalksalz, $C_{88}H_{62}Ca_2O_{10}$, das Barytsalz, $C_{88}H_{62}Ba_2O_{10}$, Zinksalz, $C_{88}H_{62}Zn_2O_{10}$ und Silbersalz, $C_{88}H_{62}Ag_2O_{10}$, sind weifse Niederschläge; das flockige Thonerdesalz löst sich leicht in Aether und Schwefelkohlenstoff, ebenso das blaugrüne Kupfersalz $C_{88}H_{62}Cu_2O_{10}$. Amerikanisches Colophonium liefert etwa 80 pC. Abietinsäure, aber auch aus dem Harz einheimischer Abietineen (P. Abies, P. Larix) läfst sich dieselbe darstellen. Bei einer Gabe von 1 bis 1½ Grm. Abietinsäure findet sich im Harn abietins. Alkali und Säuren erzeugen dann einen gelblichweifsen, dem gefällten Eiweifs ähnlichen, aber auf Zusatz von Alkohol verschwindenden Niederschlag.

---

(1) Wien. Acad. Ber. XLVIII (2. Abth.), 355; Ann. Ch. Pharm. CXXIX, 94; J. pr. Chem. XCII, 1; im Ausz. Chem. Centr. 1864, 508; Bull. soc. chim. VI, 380; J. pharm. [3] XLV, 279. — (2) Jahresber. f. 1861, 389.

J. Broughton (1) hat sich bemüht, die Anzahl der Körper zu berechnen, welche möglicherweise aus dem Ammoniak durch Substitution des Wasserstoffs mittelst einer bestimmten Anzahl von Alkohol- und Säureradicalen hervorgehen können. Bei Annahme von 52 einatomigen und 32 zweiatomigen Radicalen berechnet sich allein die Zahl der möglichen Triamine auf 35000 Millionen. Organische Basen. Anzahl der Derivate des Ammoniaks.

C. Stahlschmidt (2) hat, wie schon im Jahresber. f. 1862, 102 vorläufig erwähnt ist, das Verhalten des Jodstickstoffs zu Jodmethyl untersucht. Er fand vorerst, daſs die Zusammensetzung des Jodstickstoffs selbst eine verschiedene ist, je nachdem bei seiner Darstellung die alkoholische Jodlösung mit wässerigem oder mit alkoholischem Ammoniak versetzt wird. Vermischt man eine bei gewöhnlicher Temperatur gesättigte Lösung von Jod in absolutem Alkohol mit 3 bis 4 Vol. concentrirtem wässerigem Ammoniak, so hat der niederfallende, mit kaltem Wasser gut ausgewaschene Jodstickstoff eine der Formel NJ_3 entsprechende Zusammensetzung. Versetzt man dagegen die Jodlösung mit 2 bis 3 Vol. einer gesättigten Lösung von Ammoniak in absolutem Alkohol, so ist der abgeschiedene und mit absolutem Alkohol ausgewaschene Jodstickstoff nach der Formel NHJ_2 zusammengesetzt (3). Der von Bunsen (4) untersuchte, im Wesentlichen nach dem letzteren Verfahren erhaltene Jodstickstoff, $NJ_3 + NH_3$, entsteht nach Stahlschmidt wahrscheinlich unter etwas geänderten Bedingungen. Versetzt man gut ausgewasche- Basen aus Jodstickstoff.

(1) Chem. News VIII, 245. — (2) Pogg. Ann. CXIX, 421; im Ausz. Bull. soc. chim. VI, 149. — (3) Die Analyse dieser beiden Formen des Jodstickstoffs führte zu gleichem Resultat, sowohl bei verschiedenen Darstellungen, wie auch bei Anwendung verschiedener analytischer Methoden (Zersetzung mit Schwefelwasserstoff und Bestimmung des Jods als Jodsilber, des Stickstoffs als Platinsalmiak oder Zersetzung mit Salzsäure und Bestimmung des Jods in einem Theil der mit schwefliger Säure entfärbten Flüssigkeit als Jodpalladium und des Stickstoffs im anderen Theil als Platinsalmiak. — (4) Jahresber. f. 1852, 352.

Basen aus Jodstickstoff. nen, noch feuchten Jodstickstoff, NJ_3, mit einem Ueberschufs von Jodmethyl, so tritt nach kurzer Zeit unter Entwickelung von Stickstoff Einwirkung ein. Nach 24 Stunden hat sich eine braune Flüssigkeit (A) abgeschieden, über welcher eine wässerige Lösung von Jodammonium und freier Jodwasserstoffsäure steht. Die braune Flüssigkeit (A) hinterläfst bei der Behandlung mit siedendem Alkohol eine kleine Menge eines ziegelrothen Körpers, während die alkoholische Lösung grüne Krystalle von Tetramethylammoniumpentajodid, $N(C_2H_3)_4J_5$, absetzt, nach Rammelsberg's Bestimmungen im Wesentlichen von derselben Form wie sie Schabus (1) beschrieben hat. Nach dem Verdampfen schiefst neben wenig Pentajodid Jodoform C_2HJ_3 an, während eine schwarzbraune jodreiche Mutterlauge (B) bleibt. Wirkt das Jodmethyl auf Jodstickstoff bei Gegenwart von Ammoniak ein, so bildet sich im Wesentlichen unter denselben Erscheinungen neben dem Pentajodid eine mit diesem auskrystallisirende Verbindung von Tetramethylammoniumjodid mit Jodoform von der Formel $C_{12}H_{14}NJ_7 = N(C_2H_3)_4J + 2\,C_2HJ_3$. Freies Jodoform ist unter den Producten nicht nachzuweisen. Die letztere Verbindung ist schwer löslich in absolutem Alkohol und fast unlöslich in gewöhnlichem Alkohol, Aether und Wasser. Die anfangs rothen Krystalle gehen beim Umkrystallisiren aus absolutem Alkohol in feine, häufig federartig gruppirte Nadeln von schwefelgelber Farbe über. Sie schmecken süfs, gewürzhaft und riechen ganz wie Jodoform, von dem sie sich jedoch durch die Form und die Schwerlöslichkeit in Alkohol unterscheiden. Vermischt man eine alkoholische Lösung von Jodoform mit einer alkoholischen Lösung von Ammoniak und dann mit Jodmethyl, so krystallisirt die nämliche Verbindung heraus. Durch Schwefelkohlenstoff, Chloroform oder Wasser wird

(1) Jahresber. f. 1855, 540.

dieselbe in der Siedehitze in ihre Bestandtheile zerlegt. — Die obenerwähnte Mutterlauge (B) entwickelt mit Kalilauge übersättigt Ammoniak und läfst dann auf Zusatz von Wasser ein gelbes Pulver fallen, welchem durch heifsen absoluten Alkohol Jodoform entzogen wird, während ein orangegelber, in Alkohol nur unter Zersetzung löslicher Körper zurückbleibt, dessen Jodgehalt der Formel des Dijodmethylamins, $N(C_2H_3)J_2$, entspricht. Die von dem gelben Pulver abfiltrirte alkalische Flüssigkeit enthält, aufser Ammoniak, Jodkalium und jods. Kali auch eine kleine Menge butters. Kali. Stahlschmidt nimmt an, dafs bei der Einwirkung des Jodstickstoffs auf Jodmethyl ein Theil nach der Gleichung: $2NJ_3 + 3C_2H_3J = 2NH_3 + 3C_2HJ_3$ in Ammoniak und Jodoform, der andere überwiegende Theil aber nach der Gleichung: $2NJ_3 + 9C_2H_3J = 2N(C_2H_3)_4J_5 + 2HJ + C_2HJ_3$ in Pentajodid, Jodwasserstoff und Jodoform sich umsetze. Die Entwickelung des Stickstoffs erklärt Er dadurch, dafs ein Theil des Jodstickstoffs direct in seine Elemente zerfalle. Bei Anwesenheit von Ammoniak entstehe aus diesem und Jodmethyl Tetramethylammoniumjodid, welches seinerseits mit dem Jodoform die oben erwähnte Doppelverbindung bilde. — In dem Pentajodid des Tetramethylammoniums verhalten sich, nach Stahlschmidt's Versuchen, 4 At. Jod genau so, als wären sie nicht gebunden. Wässerige Kalilauge erzeugt mit dem Pentajodid eine gelbe Lösung, welche neben Jodkalium und jods. Kali Tetramethylammoniumjodid enthält und aus welcher auf Säurezusatz das regenerirte Pentajodid wieder ausgeschieden wird. Mittelst unterschwefligs. Natrons können die 4 At. Jod wie freies Jod volumetrisch ermittelt werden. Fällt man eine warm gesättigte alkoholische Lösung des Pentajodids mit wässerigem Ammoniak oder behandelt man dasselbe im feingepulverten Zustande mit concentrirtem wässerigen Ammoniak, oder vermischt man eine alkoholische Jodlösung mit Tetramethylammoniumjodid und Ammoniak, so entsteht eine neue explosive

Basen aus Jodstickstoff.

Basen aus Jodstickstoff. Verbindung, welche den Analysen zufolge mit der Formel $C_8H_{13}N_2J_5 = N(C_2H_3)_4J_3 + NHJ_2$, aus Tetramethylammoniumtrijodid und dem Jodstickstoff NHJ_2, oder, wiewohl weniger wahrscheinlich, mit der Formel $C_8H_{12}N_2J_5 = N(C_2H_3)_4J_2 + NJ_3$ aus Tetramethylammoniumdijodid und dem Jodstickstoff NJ_3 zusammengesetzt ist. Diese Verbindung ist nach dem Auswaschen mit Wasser braunschwarz oder dunkelgrün und wird durch Druck mit einem glatten Körper schön metallglänzend, wie das ursprüngliche Pentajodid. Beim stärkeren Reiben explodirt sie, jedoch etwas weniger heftig als gewöhnlicher Jodstickstoff, mit Zurücklassung von grünem krystallinischem Pentajodid. Sie kann vorsichtig getrocknet ohne Zersetzung aufbewahrt werden, explodirt leicht bei Berührung mit einer Federfahne, mit concentrirter Schwefelsäure oder beim Erhitzen über 100°. Durch Kalilauge wird sie erst in der Siedehitze unter Bildung von etwas Jodoform zersetzt; in Wasser und verdünntem Alkohol ist sie unlöslich; von heifsem absolutem Alkohol wird sie wie es scheint unter Zersetzung und Bildung von Pentajodid mit brauner Farbe aufgenommen. Durch salpeters. Silber wird alles Jod unter Bildung von Jodsilber entzogen. Schwefelwasserstoff erzeugt Tetramethylammoniumjodid, Jodammonium, Jodwasserstoff und Schwefel : $N(C_2H_3)_4J_3 + NHJ_2 + 6\,HS = N(C_2H_3)_4J + NH_4J + 3\,HJ + 6\,S$. Salzsäure scheidet freies Jod ab (nach einer Bestimmung 25,6 pC.). Im Mittel mehrerer Versuche explodirt die durch Fällung erhaltene Verbindung bei etwas höherer Temperatur (122°) als die durch directes Zusammenbringen von Pentajodid mit Ammoniak dargestellte (117°). Beide hinterlassen geschmolzenes Pentajodid, wenn sie vorsichtig einige Zeit unterhalb dieser Temperatur und dann erst über 130° erhitzt werden.

Methylamin. H. Debus (1) hat, wie früher Mendius (2), jedoch

(1) Chem. Soc. J. [2] I, 249; Ann. Ch. Pharm. CXXVIII, 200; im Ausz. Zeitschr. Chem. Pharm. 1863, 721; Chem. Centr. 1864, 8; Bull. soc. chim. VI, 381. — (2) Jahresber. f. 1862, 324.

nach einem anderen Verfahren, die Blausäure durch Wasserstoffaddition in Methylamin verwandelt. Leitet man ein Gemenge von Blausäuredampf und Wasserstoffgas zuerst durch ein leeres Gefäfs und ein geschmolzenes Chlorcalcium enthaltendes Rohr, sodann durch ein im Paraffinbad auf 110° erhitztes Rohr mit Platinschwarz und zuletzt in einen mit Salzsäure gefüllten Condensationsapparat, so entstehen, wenn die Dämpfe mit dem Platinschwarz in Berührung kommen, dichte weifse Nebel, die sich zu öligen Tropfen verdichten und von der Säure aufgenommen werden. Beim Verdampfen der letzteren bleibt dann ein fast ganz in absolutem Alkohol löslicher Rückstand von *salzs. Methylamin*. Dem angewendeten Platinschwarz entzieht Wasser leichtlösliches Cyanplatinmethylamin, PtCy, C_2H_5N, HCy, welches durch seine Anhäufung im Platinschwarz die weitere Wirkung des letzteren nach und nach verhindert. Nach der Gleichung $2\,C_2NH + H_4 = C_2H_5N + C_2NH$ entsteht demnach beim Zusammentreffen von Blausäure und Wasserstoff mit Platin blaus. Methylamin. Ein Theil dieses letzteren wird durch den Wasserstoffstrom fortgerissen, ein anderer bildet mit dem Platin das Doppelcyanür nach der Gleichung : $Pt + HCy + C_2H_5N, HCy = PtCy + C_2H_5N, HCy + H$. — Ammoniak zerfällt, wie Kuhlmann schon angegeben hat, in Berührung mit glühender Kohle nach der Gleichung $C_8 + 4\,NH_3 = 2\,[C_2N(NH_4)] + C_2H_4$ in Cyanammonium und Sumpfgas, ohne Bildung von Methylamin. Leitet man den mit Wasserstoff gemengten Dampf von salpetrigs. Aethyl über auf 110° erhitztes Platinschwarz, so tritt eine heftige Reaction unter Ammoniakbildung ein, wahrscheinlich entsprechend der Gleichung : $C_4H_5, NO_4 + H_6 = C_4H_6O_2 + NH_3 + 2\,HO$. Methylamin.

H. Ritthausen (1) wies im Waizenbrand neben Ammoniak die Anwesenheit einer kleinen Menge von Trimethylamin nach. Trimethylamin.

(1) J. pr. Chem. LXXXVIII, 147 (vgl. Walz, Jahresber. f. 1854, 479).

Aethyl-, Diäthyl- und Triäthylamin.

W. Heintz (1) fand, bezüglich der von Lea (2) angegebenen Methode zur Darstellung von Aethylbasen, dafs eine Mischung von salpeters. Aethyl mit 3 Vol. alkoholischer Ammoniaklösung bei 12stündigem Erhitzen auf 100° sich vollkommen unter Bildung von Aethyl-, Diäthyl- und Triäthylamin umsetzt. Man destillirt zur Trennung dieser Basen die salpeters. Salze mit Natronlauge, indem man das Destillat in verdünnter Salzsäure auffängt, verdampft die Chlorverbindungen zur Trockne, behandelt mit absolutem Alkohol und zersetzt die vom Salmiak abfiltrirte Lösung (nach dem Verjagen des Alkohols) durch Natronlauge in der Wärme. Die sich entwickelnden Basen werden in einem stark erkälteten Kolben aufgefangen und im Wasserbad über geschmolzenes Natronhydrat rectificirt. Bringt man das Gemenge der Basen mit überschüssigem Oxaläther in Berührung, indem man mit der Vorsicht erhitzt, dafs die verdichteten Dämpfe wieder zurückfliefsen, so erhält man bei nachheriger Destillation im Wasserbade reines Triäthylamin, während der mit Wasser erhitzte Rückstand neben auskrystallisirendem Diäthyloxamid auch Aethyl- und Diäthyloxaminsäure enthält (vgl. S. 355). Nach der von Hofmann (3) angegebenen Scheidungsmethode der Aethylbasen erhält man demnach zwar das Triäthylamin rein, aber ein Theil des Aethyl- und Diäthylamins geht in Folge der Bildung der genannten Aminsäuren verloren; ebenso läfst sich mittelst dieses Verfahrens nur das Triäthylamin mit Sicherheit erkennen.

A. Geuther (4) hat (gemeinschaftlich mit Kreutzhage) die Einwirkung von salpetrigs. Kali auf salzs. Di-

(1) Ann. Ch. Pharm. CXXVII, 43; Chem. Centr. 1864, 57; Bull. soc. chim. VI, 31. — (2) Jahresber. f. 1861, 493. — (3) Jahresber. f. 1861, 494. — (4) Ann. Ch. Pharm. CXXVIII, 151; Nachr. d. Univ. und der k. Ges. der Wissensch. zu Göttingen 1863, 192; Arch. Pharm. [2] CXVI, 14; Zeitschr. Chem. Pharm. 1863, 602; Chem. Centr. 1864, 62 (auch 1864, 240); Bull. soc. chim. VI, 382.

äthylamin untersucht, im Anschlufs an eine frühere Beobachtung von A. W. Hofmann (1), wonach salzs. Aethylamin unter denselben Umständen in Stickgas, Wasser, salpetrigs. Aethyl und wenig eines aromatischen Oels zerfällt. Erwärmt man salzs. Diäthylamin und salpetrigs. Kali (beide in neutraler concentrirter Lösung), so entwickelt sich (ohne Bildung von salpetrigs. Aethyl) Stickgas neben wenig Stickoxyd und in der gut abgekühlten Vorlage sammelt sich eine gelbe wässerige Lösung, auf welcher ein ölartiger Körper schwimmt. Letzteren bezeichnet Geuther als *Nitrosoäthylin*, sofern er zum Diäthylamin in derselben Beziehung steht, wie das Nitrosophenylin zum Anilin (2). Von mit übergegangenem Diäthylamin befreit man das Nitrosoäthylin durch nochmalige Destillation der mit Schwefelsäure neutralisirten Flüssigkeit. Das zurückbleibende schwefels. Diäthylamin wird durch wiederholte Behandlung mit salpetrigs. Kali vollkommen in Nitrosoäthylin übergeführt und letzteres, nach dem Entwässern mittelst Chlorcalcium im Kohlensäurestrom rectificirt, unter Auffangung des bei etwa 176° übergehenden Antheils. Das Nitrosoäthylin, $C_8H_{10}N_2O_2$, ist ein schwach gelbliches ölartiges Liquidum von eigenthümlichem aromatischem Geruch und brennendem Geschmack; es siedet bei 176°,9 und hat das spec. Gew. 0,951 bei 17°,5. An der Luft wird es allmälig braun. In concentrirter wässeriger Salzsäure löst es sich zu einer dunkeln Flüssigkeit, welche beim Erhitzen Stickoxydgas entwickelt, während salzs. Diäthylamin in Lösung bleibt. Die Entstehung wie die Zersetzung des Nitrosoäthylins erklärt Geuther durch die Gleichung: $C_8H_{11}N + NO_3 = C_8H_{10}N_2O_2 + HO$; die in letzterem Falle gebildete salpetrige Säure zersetze sich in Stickoxyd und Salpetersäure. Salzs. Gas wird von Nitrosoäthylin unter Bildung einer dicken Flüssigkeit absorbirt, in welcher nach

Aethyl-, Diäthyl- und Triäthylamin.

(1) Jahresber. f. 1850, 440. — (1) Vgl. indessen S. 431.

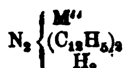
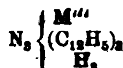
Entfernung des Salzsäureüberschusses durch einen Kohlensäurestrom blätterige, in Wasser leicht lösliche Krystalle entstehen. Auch bei der Einwirkung von Chlor bilden sich krystallinische Producte.

Phenylbasen und Verwandtes. Anilin (Nitrobenzol).

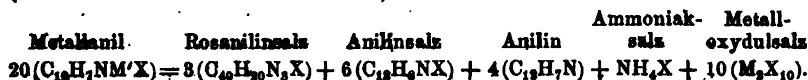
H. Vohl (1) empfiehlt zur Darstellung des Nitrobenzols für Parfümeriezwecke, das käufliche Benzol vor der Nitrirung durch Destillation unter 83° von einem flüchtigen schwefelhaltigen Körper zu befreien. Das nitrirte Benzol wird dann im Wasserdampfstrom destillirt und der im Wasser gelöst bleibende Antheil des Products durch Kochsalz abgeschieden. Die Reduction des Nitrobenzols zu Anilin bewirkt Vohl durch eine Lösung von Traubenzucker in concentrirter Kalilauge, über welche das Product zur vollkommeneren Umwandlung wiederholt in einem Strom von Wasserdampf abdestillirt wird. Der im Wasser gelöst bleibende Antheil des Anilins ist durch Kochsalz oder Glaubersalz auszuscheiden. — Nach A. Kremer (2) läfst sich Nitrobenzol mit Vortheil durch Wasser und Zinkstaub, ohne Mitwirkung von Säure oder Alkali, in Anilin umwandeln: $C_{12}H_5(NO_4) + 6\,Zn + 2\,HO = C_{12}H_9N + 6\,ZnO$. Man erwärmt 2 bis $2^1/_2$ Th. Zinkstaub (dem bei der Gewinnung des Zinks zuerst übergehenden, 80 bis 95 pC. Metall enthaltenden Product), 5 Th. Wasser und 1 Th. Nitrobenzol in einer Retorte mit aufwärts gerichtetem Kühlrohr zuerst gelinde, dann bis zum Sieden. Nach vollendeter Umwandlung (wenn das Product sich völlig in verdünnter Salzsäure löst) destillirt man das (63 bis 65 pC. des Nitrobenzols betragende) Anilin mit Wasser ab. Durch Wasserstoff reducirtes Eisen bewirkt die Reduction des Nitrobenzols ebenfalls, jedoch weit langsamer als Zinkstaub.

(1) Dingl. pol. J. CLXVII, 458; Vierteljahrsschr. pr. Pharm. XIII, 93; f. Nitrobenzol: Chem. Centr. 1863, 879; f. Anilin: Chem. News VIII, 65. — (2) Dingl. pol. J. CLXIX, 377; J. pr. Chem. XC, 255.

H. Schiff (1) hat Untersuchungen über Verbindungen des Anilins mit Metallsalzen und über die Bildung des Anilinroths (Fuchsins) veröffentlicht. Als *Metallanile* bezeichnet Er eine den Metallaminen analoge und ähnlich wie diese durch Vereinigung von Anilin mit Metallsalzen entstehende Reihe von Verbindungen mit folgenden allgemeinen Formeln (worin $M' = Zn$, Cd, Sn, Cu, Hg; $M'' = Sn''$; $M''' = Sb$, As, Bi) : Metallanile.

Monometallanile	Dimetallanile	Trimetallanile
 $N\begin{cases}M'\\C_{12}H_5\\H\end{cases}$	 $N_2\begin{cases}M''\\(C_{12}H_5)_2\\H_2\end{cases}$	 $N_3\begin{cases}M'''\\(C_{12}H_5)_3\\H_3\end{cases}$

Diese Metallanile sind sämmtlich farblos, an der Luft unveränderlich und gut krystallisirbar. Sie sind theils löslich, theils lassen sie sich ohne Zersetzung schmelzen, sublimiren oder destilliren. In allen Fällen, in welchen Anilinroth durch Einwirkung von Metallsalzen auf Anilin erzeugt wird, bildet sich zuerst ein Metallanilderivat und erst dieses liefert bei höherer Temperatur zersetzt das Anilinroth. Im Allgemeinen erfolgt die Umsetzung nach der Gleichung (worin X = Säurebestandtheil) :



Metallanil	Rosanilinsalz	Anilinsalz	Anilin	Ammoniak-salz	Metall-oxydulsalz

$$20(C_{12}H_7NM'X) = 3(C_{40}H_{20}N_3X) + 6(C_{12}H_8NX) + 4(C_{12}H_7N) + NH_4X + 10(M_2X_{10}).$$

Bei der Bildung des Anilinroths mittelst Arsensäure wird, wie Bolley fand, $^1/_3$ derselben zu arseniger Säure reducirt. — Die einzelnen von Schiff (2) beschriebenen Metallanilsalze sind folgende : *Salze. Zinkanil*, $C_{12}H_7ZnN, Cl$, krystallisirt in schiefen rhombischen Prismen, die sich leicht in Wasser und Alkohol lösen und beim längeren Kochen in Anilin und Chlorzink zerfallen. Mit Platinchlorid bildet

(1) Ann. Ch. Pharm. CXXV, 360; CXXVII, 337; J. pr. Chem. LXXXIX, 226; Zeitschr. Chem. Pharm. 1863, 370; Dingl. pol. J. CLXVIII, 446; Compt. rend. LVI, 545. — (2) Compt. rend. LVI, 268; Instit. 1863, 52; Bull. soc. chim. V, 65; Zeitschr. Chem. Pharm. 1863, 152.

Metallanile. es ein körnig krystallisirendes Salz. Das *brom-* und *jodwasserstoffs. Zinkanil*, $C_{12}H_7ZnN, Br$ und $C_{12}H_7ZnN, J$, sind der Chlorverbindung ähnlich. Das *schwefels. Zinkanil*, $C_{12}H_7ZnN, S_2O_8$, ist löslicher und dient zur Darstellung der vorstehenden Salze, sofern dieselben auf Zusatz von Chlor-, Brom- oder Jodkalium zu einer Mischung von Anilin mit wässerigem schwefels. Zink in farblosen Krystallen niederfallen. In ähnlicher Weise werden die Salze des Cadmiumanils erhalten. Die des Cupranils sind sehr wenig in Wasser löslich und leicht zersetzbar. *Salzs. Stannosanil*, $C_{12}H_7SnN, Cl$, bildet sich als wenig lösliche krystallinische Masse beim Vermischen gleicher Aeq. Anilin und Zinnchlorür; *salzs. Stannicanil*, $C_{24}H_{14}\acute{S}nN_2Cl_2$, entsteht unter heftiger Erhitzung durch vorsichtiges Vermischen von 2 Aeq. Anilin mit 2 Aeq. Zinnchlorid oder durch Eintröpfeln von Anilin in eine Lösung von Zinnchlorid in Benzol als weifses krystallinisches Pulver, welches durch Wasser unter Abscheidung von Zinnoxyd zersetzt wird. Beim Erhitzen geht es auch in einem trockenen Kohlensäurestrom nach der obigen Gleichung in Zinnchlorür, Anilin, Ammoniak und Rosanilin über. — *Salpeters. Mercuranil*, $N, C_{12}H_5, H_2, Hg, NO_6$, erhält man (1) beim Vermischen von Anilin oder salpeters. Anilin mit salpeters. Quecksilberoxyd als weifsen Niederschlag, der in Berührung mit verdünnter Säure krystallinisch wird. Beim Erhitzen mit Wasser verliert das Salz salpeters. Anilin und verwandelt sich in weifses pulveriges *salpeters. Dimercuranil*, $N, C_{12}H_5, Hg_2H, NO_6 + HO$, und dieses geht bei längerer Einwirkung von siedendem Wasser in nicht weiter veränderliches *salpeters. Trimercuranil*, $N, C_{12}H_5, Hg_3, NO_6 + 2 HO$, über. Auch salpeters. Quecksilberoxydul bildet mit Anilin eine der Formel $N, C_{12}H_5, Hg_2H_2, NO_6$ entsprechende, leicht zersetzbare krystallinische Verbindung.

(1) Compt. rend. LVI, 491.

Die schon von Gerhardt dargestellte Verbindung von Anilin mit Quecksilberchlorid betrachtet Schiff als *salzs. Mercuranil*, N, $C_{12}H_5$, Hg, H_2, Cl; es zersetzt sich bei Luftabschlufs auf 100° erhitzt unter Bildung von Fuchsin und ist die bei der Bereitung des letzteren auftretende intermediäre Verbindung. Quecksilberchlorür verbindet sich selbst bei 100° nicht mit Anilin; bei 150° entsteht, unter Abscheidung von Metall, Fuchsin. *Jodwasserstoffs. Mercuranil* wird durch doppelte Zersetzung in gelblichen Blättchen erhalten und verwandelt sich bei 100° in den rothen Farbstoff; *blaus. Mercuranil*, N, $C_{12}H_5$, Hg, H_2, Cy, scheidet sich beim Vermischen von Anilin mit einer heifsen wässerigen Lösung von Cyanquecksilber in langen Nadeln ab. Das Salz schmilzt sehr leicht und zerfällt schon bei 80° in seine Bestandtheile; es wird durch Alkalien oder Jodkalium nicht zersetzt und liefert keinen Farbstoff. — Verbindungen von 3 Aeq. Anilin mit 1 Aeq. Dreifach-Chlorantimon, Chlorarsen oder -Wismuth (Trimetallanile) bilden sich nach Schiff (1) entweder direct, oder durch Zusatz von Anilin zu einer Lösung der Salze in Benzol. *Anilin-Antimonchlorür*, 3 $C_{12}H_7N$, $SbCl_3$, oder *chlorwasserstoffs. Stibanil*, $\left.\begin{matrix}Sb''' \\ (C_{12}H_5)_3 \\ H_3\end{matrix}\right\}N_3$, 3 HCl, ist eine weifse krystallinische, nur in Anilin lösliche und daraus in feinen Nadeln anschiefsende Masse, welche durch Wasser zersetzt und durch Salzsäure in ein Doppelsalz übergeführt wird. Es schmilzt bei etwa 80°, erstarrt wieder zu langen Nadeln und wird bei der Destillation theilweise zersetzt. *Anilin-Antimonjodür*, 3 $C_{12}H_7N$, SbJ_3, bildet sich bei 100 bis 120° und setzt sich aus überschüssigem Anilin in gelben Nadeln ab, welche beim Kochen mit ätzenden Alkalien unter Bildung von Anilin, Antimonoxyd und Jodkalium zerfallen. *Anilin-Arsenchlorür*, 3 $C_{12}H_7N$, $AsCl_3$, ist krystallinisch,

(1) Compt. rend. LVI, 1095; Zeitschr. Chem. Pharm. 1863, 477.

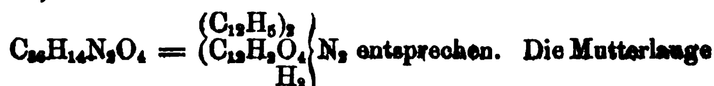
schmilzt gegen 90° und destillirt ohne Zersetzung zwischen 205 und 210°. Es ist unter Abscheidung von arseniger Säure etwas löslich in Wasser. Die entsprechende Jodverbindung wird weder durch kaltes Wasser noch durch verdünnte Salzsäure verändert, durch kochenden Alkohol zerfällt es in jodwasserstoffs. Jodanilin und in braune Flocken von Einfach-Jodarsen : $3\,C_{12}H_7N,\ AsJ_3 = AsJ + C_{12}H_6JN, HJ + 2\,C_{12}H_7N$. *Anilin-Wismuthchlorür*, $3\,C_{12}H_7N,\ BiCl_3$, ist eine schmelzbare, kaum krystallinische Masse, welche durch Wasser sehr langsam zersetzt und in höherer Temperatur violett aber nicht roth wird. Beim Vermischen von Anilin mit einer wässerigen Lösung von Chlorwismuth entsteht ein weifser, der Formel $C_{12}H_7N,\ BiO_2Cl$ entsprechender Niederschlag.

Arsenanilid. Behandelt man nach Béchamp (1) das Product der Einwirkung der Wärme auf arsens. Anilin mit einer Lösung von kohlens. Natron, so bildet sich unter Entwickelung von Kohlensäure ein klebriger, aus färbenden Materien und Anilin bestehender Niederschlag, während die verdampfte Lösung auf Zusatz von Salpetersäure rosenrothe Krystalle von *Arsenanilid*, $C_{12}H_8AsNO_6$, absetzt, die durch Krystallisation aus Wasser und Alkohol unter Zusatz von Thierkohle farblos werden. Das neue Anilid ist in der Wärme zersetzbar, es löst sich unverändert in Alkalien, wird aber beim Schmelzen damit in Anilin und arsens. Alkali zerlegt; es zersetzt kohlensaure Salze unter Bildung krystallisirbarer Verbindungen. Das Natronsalz, $C_{12}H_7NaAsNO_6$, krystallisirt in rectangulären Prismen, wie auch das Kalisalz; das Barytsalz bildet schiefe Prismen. Das Silbersalz ist wasserfrei und ebenfalls krystallisirbar; das Blei- und Kupfersalz sind voluminöse Niederschläge. Béchamp betrachtet die neue Verbindung als *Phenarsenylammoniumoxydhydrat*, $[(C_{12}H_5,\ H_2,\ AsO_4)N]O,\ HO$.

(1) Compt. rend. LVI, 1172; Bull. soc. chim. V, 518; Zeitschr. Chem. Pharm. 1863, 583.

Verbindungen von Anilin mit Chinon und Chloranil.

Behandelt man nach A. W. Hofmann (1) Anilin mit Braunstein und verdünnter Schwefelsäure, so bildet sich nach der Gleichung : $C_{12}H_7N + O_4 = C_{12}H_4O_4 + NH_3$ etwas Chinon. Der gröfsere Theil des Anilins erleidet aber eine tiefer gehende Veränderung. Ersetzt man das Anilin durch Benzidin, so sublimirt eine reichliche Menge Chinon : $C_{24}H_{12}N_2 + 2HO + O_6 = 2C_{12}H_4O_4 + 2NH_3$. Eine Lösung von Chinon in Anilin erstarrt bald zu einer krystallinischen Masse, welche sich weder in Wasser, noch in Alkohol oder Aether löst. Läfst man aber Chinon auf Anilin bei Gegenwart einer grofsen Menge siedenden Alkohols einwirken, so setzen sich aus der braunen erkaltenden Lösung rothbraune, fast metallglänzende Schuppen ab, welche nach dem Waschen mit Alkohol der Formel



$C_{36}H_{14}N_2O_4 = \left.\begin{matrix}(C_{12}H_5)_2 \\ (C_{12}H_2O_4) \\ H_2\end{matrix}\right\} N_2$ entsprechen. Die Mutterlauge liefert durch Verdampfen mit Salzsäure ein Gemenge von salzs. Anilin mit Hydrochinon, welches letztere durch Aether entzogen werden kann. Die Einwirkung des Anilins auf Chinon entspricht demnach der Gleichung : $2C_{12}H_7N + 3C_{12}H_4O_4 = C_{36}H_{14}N_2O_4 + 2C_{12}H_6O_4$. — Der von Hesse (2) durch Einwirkung von Chloranil auf Anilin erhaltene und mit der complicirten Formel $C_{84}H_{31}Cl_4N_5O_8$ als Dichlorchinoylpentaphenylamid bezeichnete Körper hat nach Hofmann's Analyse die Formel



$C_{36}H_{12}Cl_2N_2O_4 = \left.\begin{matrix}(C_{12}H_5)_2 \\ (C_{12}Cl_2O_4)'' \\ H_2\end{matrix}\right\} N_2$. Er bildet sich, analog wie das oben erwähnte Chinonderivat, nach der Gleichung : $4C_{12}H_7N + C_{12}Cl_4O_4 = C_{36}H_{12}Cl_2N_2O_4 + 2(C_{12}H_7N, HCl)$. Das von Laurent durch Einwirkung von Chloranil auf Ammoniak erhaltene Chloranilamid hat danach die For-

(1) Lond. R. Soc. Proc. XIII, 4; Compt. rend. LVI, 1146; Bull. soc. chim. V, 519; Zeitschr. Chem. Pharm. 1863, 428; Chem. News VIII, 63; Chem. Centr. 1863, 901. — (2) Jahresber. f. 1860, 288.

mel $C_{12}H_4Cl_2N_2O_4 = \left.\begin{matrix}(C_{12}Cl_2O_4)\\ H_4\end{matrix}\right\} N_2$. Toluidin liefert mit Chinon und Chloranil analoge Verbindungen.

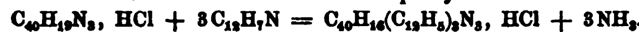
Rosanilin (Anilinroth). A. W. Hofmann (1) hat bei einer Vergleichung der Eigenschaften des auf verschiedenem Wege dargestellten Anilins die Beobachtung gemacht, dafs reines, bei 182° siedendes, aus Indigo oder aus reinem Benzol (aus Benzoësäure wie aus Steinkohlentheeröl abstammend) bereitetes Anilin durch Behandlung mit Quecksilberchlorid, Zinnchlorid oder Arsensäure kein Anilinroth liefert. Er theilt mit, dafs diese Thatsache dem Anilinfabrikanten E. C. Nicholson schon seit längerer Zeit bekannt war. Käufliches, zwischen 180 und 220° siedendes Anilin liefert dagegen ziemliche Mengen von Anilinroth, zum Beweis, dafs dasselbe eine von dem normalen Anilin verschiedene, aber zur Bildung des Farbstoffs nothwendige Base enthält. In einer weiteren Mittheilung zeigt Hofmann (2), dafs auch reines Toluidin keinen Farbstoff bildet. Erhitzt man aber eine Mischung von reinem Anilin und reinem Toluidin mit Quecksilberchlorid, Zinnchlorid oder Arsensäure so entsteht sogleich ein prachtvolles, intensiv tingirendes Roth. Auch liefs sich aus käuflichem, zur Darstellung des rothen Farbstoffs besonders geeignetem Anilin durch Umwandlung in oxals. Salz Toluidin darstellen. — Nach G. Delvaux (3) bildet sich beim 6 bis 8stündigen Erhitzen eines Gemenges von (1 Aeq.) trockenem salzs. Anilin und (1 Aeq.) Anilin auf 150° (und überhaupt beim Erhitzen der Anilinsalze) ein Rosanilinsalz

(1) Lond. R. Soc. Proc. XII, 645; Compt. rend. LVI, 1033; Chem. News VII, 292; Bull. soc. chim. V, 522; Zeitschr. Chem. Pharm. 1863, 393; Dingl. pol. J. CLXIX, 374; Chem. Centr. 1864, 159. — (2) Lond. R. Soc. Proc. XII, 647; Compt. rend. LVI, 1062; Zeitschr. Chem. Pharm. 1863, 395; Dingl. pol. J. CLXIX, 376; Chem. Centr. 1864, 159. — (3) Compt. rend. LVI, 445; Bull. soc. chim. V, 248; Zeitschr. Chem. Pharm. 1863, 216; J. pr. Chem. LXXXVIII, 496; Dingl. pol. J. CLXVIII, 142.

(Fuchsin). In reichlicherer Menge bildet sich dasselbe beim Erhitzen des Gemenges von salzs. Anilin und Anilin mit 10 Th. Sand während 15 Stunden auf 110 bis 120°, während 5 bis 6 Stunden auf 150°, oder während 2 bis 3 Stunden auf 180°. Durch Behandlung mit siedendem Wasser wird der Farbstoff entzogen; der in Wasser unlösliche, in Alkohol mit rother Farbe lösliche Theil enthält indessen noch eine Quantität des Farbstoffs, der nur durch Behandlung mit einer Base ganz in Lösung geht.

Triphenylrosanilin (Anilinblau).

Das zuerst von Girard und de Lair, später von Persoz, de Luynes und Salvétat (1) dargestellte Anilinblau ist nach A. W. Hofmann (2) *Triphenyl-Rosanilin*, $C_{40}H_{16}(C_{12}H_5)_3N_3$; es entsteht durch Einwirkung von überschüssigem Anilin auf Rosanilin (Anilinroth) in höherer Temperatur, am leichtesten wenn ein Rosanilinsalz (besonders essigs. oder benzoës. Rosanilin) mit Anilin oder umgekehrt ein Anilinsalz mit Rosanilin erhitzt wird. Der hierbei sich bildende blaue Farbstoff ist das Salz einer, wie schon Nicholson nachwies, farblosen Base. Das im Handel vorkommende Salz, das *salzs. Triphenyl-Rosanilin*, $C_{40}H_{16}(C_{12}H_5)_3N_3$, HCl, entsteht nach der Gleichung :



Salzs. Rosanilin — Anilin — Salzs. Triphenylrosanilin — Ammoniak

$$C_{40}H_{19}N_3,\ HCl + 3\,C_{12}H_7N = C_{40}H_{16}(C_{12}H_5)_3N_3,\ HCl + 3\,NH_3.$$

Es ist ein kaum krystallinisches, bläulichbraunes, bei 100° braunes Pulver, völlig unlöslich in kaltem und heifsem Wasser wie in Aether, schwer löslich in Alkohol. Aus der tiefblauen heifs gesättigten alkoholischen Lösung setzt es sich in krystallinischen Körnern ab; beim Verdampfen bleibt es als kupfer- oder goldfarbige Haut zurück. Die freie Base erhält man durch Vermischen der concentrirten

(1) Vgl. Jahresber. f. 1860, 784; f. 1861, 949. — (2) Vorl. Anzeige: Lond. R. Soc. Proc. XII, 578; Chem. News VII, 271; Compt. rend. LVI, 945; Zeitschr. Chem. Pharm. 1863, 369; ausführl. : Lond. R. Soc. Proc. XIII, 9; Compt. rend. LVII, 25; Bull. soc. chim. V, 524; Chem. News VIII, 49; Zeitschr. Chem. Pharm. 1863, 437; Dingl. pol. J. CLXX, 58.

Triphenylrosanilin (Anilinblau). Lösung des salzs. Salzes in ammoniakhaltigem Alkohol mit Wasser als eine weifsliche, geronnene Masse, welche beim Waschen und Trocknen bläulich und beim Erhitzen braun wird. Sie schmilzt bei 100° ohne Gewichtsverlust, krystallisirt nur undeutlich, löst sich sehr leicht in Alkohol und Aether und bildet beim freiwilligen Verdunsten eine fast amorphe Masse. Die Zusammensetzung entspricht der Formel $C_{40}H_{16}(C_{12}H_5)_3N_3$, 2 HO. Von den der Chlorverbindung sehr ähnlichen Salzen wurden untersucht:

Bromwasserstoffs.	Triphenylrosanilin	$C_{40}H_{16}(C_{12}H_5)_3N_3$, HBr.
Jodwasserstoffs.	„	$C_{40}H_{16}(C_{12}H_5)_3N_3$, HJ.
Salpeters.	„	$C_{40}H_{16}(C_{12}H_5)_3N_3$, HNO_6
Schwefels.	„	2 [$C_{40}H_{16}(C_{12}H_5)_3N_3$], $H_2S_2O_8$.

Dreiatomige Salze, wie sie das Rosanilin bildet, lassen sich aus dem Triphenylrosanilin nicht darstellen. In Berührung mit Zink und Salzsäure wird die alkoholische Lösung des salzs. Salzes rasch entfärbt und Wasser erzeugt dann einen kaum krystallinischen weifsen Niederschlag, der durch Waschen mit Wasser und Lösen in Aether rein erhalten wird. Dieselbe Verbindung erzeugt sich, jedoch weniger rein, durch Behandlung des salzs. Salzes mit Schwefelammonium und Lösen des mit Schwefel gemengten Products in Schwefelkohlenstoff. Es bleibt dabei eine braune harzartige, noch nicht näher untersuchte Substanz ungelöst, während durch Verdampfen der Lösung, Auskochen des Rückstandes mit Aetznatron und Auflösen des in dem Alkali unlöslichen Theils in Aether beim Verdunsten des letzteren ein sprödes Harz erhalten wird, dessen Zusammensetzung der Formel des *Triphenylleucanilins*, $C_{40}H_{18}(C_{12}H_5)_3N_3$ entspricht. Dasselbe besitzt nicht mehr die Eigenschaften einer Base und wird durch Oxydationsmittel wieder in die ursprüngliche Verbindung zurückgeführt. Erhitzt man die farblose Lösung des Triphenylleucanilins mit einigen Tropfen Platinchlorid, so tritt die prachtvoll blaue Farbe der Salze des Triphenylrosanilins auf. — Jodmethyl und Jodäthyl wirken, namentlich bei Gegenwart

von Alkohol, schon bei 100°, Jodamyl erst bei 160 bis 180° auf Rosanilin ein. Das mit Jodäthyl entstehende Jodür ist in Alkohol mit prachtvoll blauvioletter Farbe löslich. Nach der Zersetzung mit Natron und noch zweimaliger Behandlung mit Jodäthyl wurde eine der Formel $C_{40}H_{16}(C_4H_5)_3N_3$, C_4H_5J entsprechende Verbindung erhalten, welche aus der alkoholischen Lösung durch Wasser harzartig gefällt wird. Sie verwandelt sich beim Erkalten in eine krystallinische, wie die Rosanilinsalze und deren Phenylderivate metallglänzende Masse. — H. Schiff (1) betrachtet nach seinen Analysen das Anilinblau als ein Tetramin von der Formel $N_4(C_{40}H_{19})(C_{12}H_5)_3$; die bei seiner Bildung durch Erhitzen von Rosanilin mit Anilin eintretende Ammoniakentwickelung erklärt Er durch primäre Umwandlung des Anilins in (sich dann mit dem Rosanilin verbindendes) Triphenylamin. Beim Schmelzen des Anilinblaus in verschlossenen Röhren erzeuge sich (neben Gasen, Ammoniak und anderen Producten) wieder rückwärts etwas Rosanilin und durch Kalihydrat werde aus dem Anilinblau eine krystallinische Base abgeschieden, deren weingeistige Lösung sich mit Säuren tief blau färbe, unter Bildung kupferglänzender, krystallisirbarer Salze. Durch Erhitzen von Rosanilin mit den Jodüren der Alkoholradicale entstehen Substitutionsproducte, deren Salze aus der violetten weingeistigen Lösung durch stärkere Säuren in grünen oder kupferrothen Krystallen abgeschieden werden. Mit Phenylalkohol erhärtet das Rosanilin beim Erhitzen auf 200° zu einer dunkelrothen, kein Anilinblau enthaltenden Masse. Durch Einwirkung von Kalium auf Anilin entsteht (unter Wasserstoff- und Ammoniakentwickelung) eine braune Masse, deren weingeistige Lösung mit Säuren carmoisinroth wird und die vielleicht ein dem Kaliumamid vergleichbares Derivat des Anilins oder

Triphenylrosanilin. (Anilinblau).

(1) Ann. Ch. Pharm. CXXVII, 342; Zeitschr. Chem. Pharm. 1863, 449; Compt. rend. LVI, 1234; Bull. soc. chim. V, 523.

Rosanilins enthält. Zerreibt man Anilin mit 2 Th. antimons. oder zinns. Alkali zu einem dünnen Brei und übersättigt dann mit Salzsäure, so entsteht ein scharlachrother, in Aether-Alkohol löslicher Farbstoff, dessen salzs. Salz aus Aether in cantharidenglänzenden Blättchen krystallisirt und aus dem durch Alkalien ein intensiv gelber flockiger Körper (Anilingelb) abgeschieden wird, der Seide und Wolle haltbar gelb färbt.

Mauveïn (Anilinpurpur). Vermischt man nach W. H. Perkin (1) eine siedende Lösung des im Handel als *„Mauve"* oder *„Anilinpurpur"* bezeichneten krystallisirten Farbstoffs mit Aetzkali, so verändert sich die Purpurfarbe sogleich in Blauviolett und beim Stehen setzt sich ein glänzend schwarzes krystallinisches Pulver ab. Dasselbe ist eine Base, das *Mauveïn*, dessen Zusammensetzung der Formel $C_{54}H_{24}N_4$ entspricht. Es löst sich in Alkohol mit violetter, durch Säuren purpurroth werdender Farbe; in Alkohol und Aether ist es fast unlöslich. Es zersetzt Ammoniaksalze und liefert bei der Destillation einen ölartigen Körper von basischen Eigenschaften. Das salzs. Salz, $C_{54}H_{24}N_4$, HCl, scheidet sich aus der heifsen alkoholischen Lösung in kleinen metallgrün glänzenden Prismen ab. Das in Alkohol ebenfalls schwer lösliche Platinsalz, $C_{54}H_{24}N_4$, HCl, $PtCl_2$, schiefst in grofsen, nach dem Trocknen goldfarbigen Krystallen an; das etwas löslichere Goldsalz, $C_{54}H_{24}N_4$, HCl, $AuCl_3$, bildet ein krystallinisches Pulver. Das bromwasserstoffs. Salz, $C_{54}H_{24}N_4$, HBr, gleicht dem salzs. Salz, nur ist es schwerer löslich; das jodwasserstoffs. Salz, $C_{54}H_{24}N_4$, HJ, ist noch weniger löslich und krystallisirt in grünglänzenden Prismen, wie auch das durch Auflösen der Base in heifsem Alkohol und in Essigsäure zu erhaltende essigs. Salz, $C_{54}H_{24}N_4$, $C_4H_4O_4$. Kohlens. Mauveïn, $C_{54}H_{24}N_4$, H_2O_2, C_2O_4, setzt sich aus einer Lösung der Base in

(1) Lond. R. Soc. Proc. XII, 713; Chem. News VIII, 244; Sill. Am. J. [2] XXXVII, 413.

heifsem Alkohol, durch welche bis zum Erkalten Kohlensäure geleitet wird, in metallgrün glänzenden Prismen ab, welche beim Trocknen Kohlensäure verlieren. — Beim Erhitzen eines Mauveïnsalzes für sich oder der Base mit Anilin entstehen blaue oder violette Farbstoffe.

A. Scheurer-Kestner (1) hat das von Ihm schon früher (2) analysirte *Anilinviolett* (das durch Fällen mit kohlens. Natron und Umkrystallisiren gereinigte Product der Einwirkung von zweifach-chroms. Kali oder Chlorkalk auf Anilinsalze) nochmals untersucht. Er berechnet jetzt aus den, zum Theil von Willm ausgeführten Analysen für die wasserfreie Verbindung die Formel $C_{40}H_{14}N_3$, wonach dieselbe von dem Chrysanilin und Rosanilin sich nur durch einen geringeren Wasserstoffgehalt unterscheidet. Das Anilinviolett hat nur schwach basische Eigenschaften; es löst sich in Säuren, wird daraus durch Alkalien, selbst durch Wasser wieder gefällt und durch Jodäthyl nicht angegriffen. Durch Einwirkung von Reductionsmitteln (Zinn oder Schwefelwasserstoff) lassen sich aus dem Anilinviolett zwei Körper (ein gelber und ein farbloser) erzeugen, welche beide beim Kochen mit Anilin wieder in Anilinviolett, durch Oxydationsmittel aber in eine rothe Substanz übergeführt werden, welche letztere durch Anilin keine Veränderung mehr erleidet. Anilinviolett.

A. W. Hofmann (3) hat gezeigt, dafs durch Reduction des β Nitranilins (4) (welches aus Phenylacetamid und Phenylsuccinamid durch Behandlung mit rauchender Salpetersäure und dann mit Kali leichter als aus Phenylpyro- Phenylendiamine.

(1) Rép. chim. appliquée V, 419. — (2) Jahresber. f. 1860, 727. — (3) Compt. rend. LVI, 992; Instit. 1863, 220; Lond. R. Soc. Proc. XII, 639 (Hofmann berichtigt hier die frühere Angabe [Jahresber. f. 1849, 400], wonach Nitranilin durch Jodäthyl [oder Bromäthyl] unter Bildung von Aethylnitranilin angegriffen würde. Auf beide Nitraniline wirkt weder Jodmethyl noch Jodäthyl ein); Zeitschr. Chem. Pharm. 1863, 361; Bull. soc. chim. V, 571. — (4) Jahresber. f. 1854, 401; f. 1855, 542 u. f. 1860, 349.

Phenylendiamine.

tartramid zu erhalten ist) mittelst Essigsäure und Eisen eine mit dem (aus Dinitribenzol oder aus α Nitranilin erhaltenen) *α Phenylendiamin* isomere aber nicht identische Base, das *β Phenylendiamin*, $C_{12}H_8N_2$, entsteht. Das erst nach Tagen oder Wochen krystallinisch erstarrende α Phenylendiamin schmilzt bei 63° und siedet bei 287°; das β Phenylendiamin krystallisirt, wie auch seine Salze, mit grofser Leichtigkeit, schmilzt bei 140°, siedet bei 267° und sublimirt, namentlich im Wasserstoffstrom, schon unter dem Schmelzpunkt in der Pyrogallussäure ähnlichen Blättchen. Das chlor- und bromwasserstoffs. β Phenylendiamin, $C_{12}H_8N_2$, 2 HCl und $C_{12}H_8N_2$, 2 HBr, bilden in Wasser leicht, in Alkohol weniger lösliche, in Salzsäure fast unlösliche, an der Luft sich röthende Prismen. Das in Wasser leicht lösliche und leicht zersetzbare Platinsalz, $C_{12}H_8N_2$, 2 HCl; 2 $PtCl_2$, krystallisirt in hellgelben Blättern. Durch Chlor, Brom, Chromsäure, Eisen- und Platinchlorid werden die Salze violett oder blau gefärbt. Beide Basen gehen durch abwechselnde Behandlung mit Jodmethyl und Silberoxyd schliefslich in eine in leicht löslichen Blättchen krystallisirende Jodverbindung, $C_{24}H_{22}N_2J_2 = \left.\begin{matrix}C_{12}H_4{}''\\(C_2H_3)_6\end{matrix}\right\}N_2{}''$, J_2, über. Als Zwischenproduct wurde die Base $C_{20}H_{16}N_2 = \left.\begin{matrix}C_{12}H_4{}''\\(C_2H_3)_4\end{matrix}\right\}N_2$ erhalten, welche mit Jodmethyl zuerst das einatomige, schwerlösliche Jodür $C_{22}H_{19}N_2J = \left.\begin{matrix}C_{12}H_4{}''\\(C_2H_3)_4\end{matrix}\right\}N_2$, C_2H_3J bildet. Aus letzterem erhält man durch Einwirkung von Jodwasserstoffsäure das zweiatomige Jodür, $C_{22}H_{19}N_2J_2 = \left.\begin{matrix}(C_{12}H_4)''H\\(C_2H_3)_5H\end{matrix}\right\}N_2$, J_2. Beide Phenylendiamine verhalten sich demnach unter substituirenden Einwirkungen ganz ähnlich; sie unterscheiden sich aber leicht durch folgende Reaction. Vermischt man eine Auflösung von β Phenylendiamin in Schwefelsäure mit Mangansuperoxyd, so tritt sogleich ein starker Chinongeruch auf; erhitzt man das Gemenge, so destillirt Chinon über, während der Rück-

stand Ammoniak- und Manganoxydulsalz enthält: $C_{12}H_8N_2 + 2H_2S_2O_8 + Mn_2O_4 = C_{12}H_4O_4 + Mn_2S_2O_8 + (NH_4)_2S_2O_8$. Schon bei Anwendung einiger Milligr. der Base läfst sich das Sublimat des Chinons erkennen. α Phenylendiamin entwickelt bei gleicher Behandlung nur einen schwachen Chinongeruch, ohne Bildung eines Sublimats. Dinitranilin, $[C_{12}H_3(NO_4)_2]H_2, N$, verwandelt sich bei der Einwirkung von Reductionsmitteln nicht in das Triamin $(C_{12}H_3)'''H_6N_3$, sondern in β Phenylendiamin und in Ammoniak; ebenso ist das β Phenylendiamin das Endproduct der Reduction des Dinitrobenzols. Das in diesem Fall vorher auftretende Diphenin steht, mit der wahrscheinlicheren Formel $C_{12}H_6N_2$, zu dem β Phenylendiamin, $C_{12}H_8N_2$, in derselben Beziehung wie das Chinon, $C_{12}H_4O_4$, zum Hydrochinon, $C_{12}H_6O_4$. Das Chinon läfst sich indessen nicht in Diphenin oder β Phenylendiamin umwandeln. Das Chinonamid Woskresensky's, $C_{12}H_5NO_2$, steht zwischen Chinon und Diphenin in der Mitte (vgl. auch S. 415). Phenylendiamine.

Nach einer vorläufigen Mittheilung von P. Griefs (1) spaltet sich das Bromplatinsalz von *α Diazonitrobenzol* (2) beim Erwärmen mit kohlens. Natron nach der Gleichung: $C_{12}H_3(NO_4)N_2, HBr, PtBr_2 = C_{12}H_4(NO_4)Br + N_2 + Pt + Br_2$. Das so entstehende *α Bromnitrobenzol*, $C_{12}H_4(NO_4)Br$, ist identisch mit dem von Couper (3) durch Einwirkung von Salpetersäure auf Brombenzol gewonnenen. Es schmilzt bei 126° und krystallisirt in langen weifsen Nadeln. Das in gleicher Weise aus dem Platinsalz des *β Diazonitrobenzols* gewonnene *β Bromnitrobenzol* krystallisirt dagegen in bei 56° schmelzenden rhombischen Prismen. Auch die anderen isomeren Derivate beider Verbindungen zeigen das charac-

(1) Zeitschr. Chem. Pharm. 1863, 481; Chem. Centr. 1864, 368. — (2) Als *α Diazonitrobenzol* bezeichnet Griefs die aus α Nitranilin, als *β Diazonitrobenzol* die aus β Nitranilin gewonnene Diazoverbindung. Die salpeters. Salze beider haben die Formel $C_{12}H_3(NO_4)N_2, NHO_6$ (vgl. auch Jahresber. f. 1862, 340). — (3) Jahresber. f. 1857, 450.

teristische Merkmal, dafs die Schmelzpunkte der α Reihe stets höher als die der β Reihe liegen:

	Bromnitro-benzol	Chlornitro-benzol	Nitr-anilin	Brom-anilin	Chlor-anilin	Diazoamido-nitrobenzol
α Reihe:	126°	83°	141°	57°	65°	245°
β Reihe:	56°	46°	108°	flüssig	flüssig	195°

Griefs deutet noch an, dafs auch Hyperbromide der Diazonitrobenzole von der Formel $C_{12}H_{3}(NO_{4})N_{2}$, HBr, Br_{2} existiren. — E. J. Mills (1) sucht die Isomerieen der Phenylreihe, wie sie z. B. in den verschiedenen Nitranilinen sich zeigen, durch Annahme zweier verschiedener Formen der Atomgruppe NO_{4} zu erklären, deren Sauerstoff gegen Reductionsmittel ein verschiedenes Verhalten zeige.

Hydrazobenzol. A. W. Hofmann (2) hat gezeigt, dafs bei der Darstellung des Benzidins (Xenylendiamin) durch Einwirkung reducirender Agentien auf Azobenzol zuerst ein mit dem Benzidin isomerer, aber neutraler oder nur schwach basischer Körper, das *Hydrazobenzol*, gebildet wird. Beim Einleiten von Schwefelwasserstoff in die Lösung des Azobenzols in alkoholischem Ammoniak wird die gelblichrothe Flüssigkeit rasch entfärbt und giebt dann auf Zusatz von Wasser einen krystallinischen, nach Campher riechenden Niederschlag von Hydrazobenzol, welches durch Umkrystallisiren aus verdünntem Weingeist rein erhalten wird. Dasselbe hat wie das Benzidin die Formel $C_{24}N_{12}N_{2}$; es krystallisirt aber aus Alkohol oder Benzol nicht in Nadeln, sondern in wohlausgebildeten Tafeln und ist so schwer löslich in Wasser, dafs es nicht daraus krystallisirt erhalten werden kann. Es schmilzt bei 131° (das Benzidin bei 118°), löst sich kaum in Essigsäure, wohl aber unter Umwandlung in Benzidin in stärkeren Säuren. Während das Benzidin bei der Destillation nur theilweise zersetzt wird, tritt beim

(1) Chem. News VII, 267. — (2) Lond. R. Soc. Proc. XII, 576; Chem. News VIII, 29; Compt. rend. LVI, 1110; Bull. soc. chim. V, 521; Chem. Centr. 1863, 961.

Erhitzen des Hydrazobenzols weit über den Schmelzpunkt eine heftige Reaction ein, bei welcher fast die ganze Menge in ein überdestillirendes rothes Oel verwandelt wird, das aus krystallisirendem Azobenzol und aus Anilin besteht. Die Zersetzung (bei welcher kein Paranilin auftritt) entspricht der Gleichung : $2 C_{24}H_{12}N_2 = C_{24}H_{10}N_2 + 2 C_{12}H_7N$. Auch auf anderem Wege läfst sich das ursprüngliche Azobenzol aus dem Hydrazobenzol wieder darstellen. Salpetrige Säure, Chlor, Brom, Jod, chroms. und übermangans. Kali bewirken diefs sehr leicht, ohne dafs gleichzeitig Anilin erzeugt wird. Selbst in Berührung mit Alkohol und Luft erfolgt die Wasserstoffentziehung. Benzidin erleidet diese Umwandlung nicht. Bei der Bildung dieses letzteren aus Azobenzol nach der Gleichung $C_{24}H_{10}N_2 + H_2 = C_{24}H_{12}N_2$ wird demnach der Wasserstoff zuerst nur äufserst schwach gebunden und erst bei der Einwirkung von Säuren wird derselbe ein innigerer Bestandtheil des damit entstehenden Benzidins. Hydrazobenzol.

Toluidin. E. Sell (1) hat eine Anzahl aus dem Tolylamin (Toluidin) sich ableitender Verbindungen untersucht. Er erhielt das Tolylamin in gröfserer Menge aus dem unter 270° siedenden Antheil der Anilinrückstände (*queues d'aniline*), in deren höher siedenden Fractionen das Paranilin u. s. w. enthalten ist (2). Von dem unter Anwendung einer grofsen kupfernen Retorte mit langer nicht abgekühlter Glasröhre gewonnenen Destillat wird der zwischen 180 und 230° siedende Theil der fractionirten Destillation unterworfen, die einzelnen Destillate mit einer heifsen Lösung von Oxalsäure behandelt und das schwer lösliche oxals. Toluidin mit Kalilauge zersetzt, sowie eine Probe der durch Ammoniak abgeschiedenen Base sogleich erstarrt. Das nach dem Erkalten krystallinische, braune Toluidin

(1) Ann. Ch. Pharm. CXXVI, 158; Chem. Soc. J. [2] I, 186; im Ausz. Zeitschr. Chem. Pharm. 1863, 366; J. pr. Chem. XC, 373; Chem. Centr. 1863, 625; Bull. soc. chim. V, 416. — (2) Jahresber. f. 1862, 348.

Toluidin. wird mit Wasser gewaschen, zwischen Papier geprefst und der Destillation unterworfen. Es geht zwischen 198 und 200° über und erstarrt in der Vorlage zu schneeweifsen, an der Luft nach und nach braun werdenden Krystallen. — *Sulfotolylaminsäure*, $\left.\begin{matrix}C_{14}H_7\\H_2\end{matrix}\right\}N, S_2O_6$, bildet sich beim vorsichtigen Vermischen von 9 Th. rauchender Schwefelsäure mit 5 Th. fein zertheiltem Toluidin und mäfsiges Erwärmen der syrupartigen Masse bis zur stärkeren Entwickelung von schwefliger Säure. Man vermischt die Lösung mit kaltem Wasser, entfärbt sie durch Kochen mit Thierkohle und verdampft bis zum Eintreten einer röthlichgelben Farbe, wo die Säure in hellgelben Nadeln anschiefst, die durch Umkrystallisiren aus Wasser zu reinigen sind. (Die erste Mutterlauge liefert noch rhomboëdrische Krystalle, möglicherweise Disulfotolylaminsäure). Die Salze der Sulfotolylaminsäure sind in Wasser meist leicht löslich; das Barytsalz krystallisirt in gruppenweise vereinigten Blättchen, das Silbersalz, $C_{14}H_8AgN, S_2O_6$, in weifsen, am Licht grau werdenden Blättchen. — *Monotolylharnstoff*, $C_{16}H_{10}N_2O_2 = \left.\begin{matrix}C_2O_2''\\C_{14}H_7\\H_3\end{matrix}\right\}N_2$, scheidet sich beim Vermischen einer heifsen wässerigen Lösung von schwefels. Tolylamin mit einer frisch bereiteten Lösung von cyans. Kali in weifsen Nadeln ab, welche süfslich schmecken, sich schwer in kaltem, leicht in heifsem Wasser sowie in Alkohol und Aether lösen und bei 158° in Ammoniak und in Ditolylharnstoff zerfallen. Der Monotolylharnstoff steht zu der von Noad (1) aus Nitrotolylamid erhaltenen isomeren Verbindung in derselben Beziehung, wie der eigentliche Phenylharnstoff zu dem von Chancel aus Nitrobenzamid dargestellten Körper (2).

(1) Jahresber. f. 1854, 418. — (2) Vgl. Jahresber. f. 1860, 358.

Toluidin.

Ditolylsulfoharnstoff, $C_{30}H_{16}N_2S_2$ $\left.\begin{matrix}C_2S_2''\\(C_{14}H_7)_2\\H_2\end{matrix}\right\}N_2$, erhält man leicht durch Erwärmen einer concentrirten alkoholischen Lösung von Tolylamin mit dem gleichen Vol. Schwefelkohlenstoff nicht über 80°, bis die Schwefelwasserstoffentwickelung nachläfst, und Umkrystallisiren der nach dem Abdestilliren des Schwefelkohlenstoffs bleibenden Krystallmasse aus Alkohol. Die Verbindung ist unlöslich in Wasser und in kaltem Alkohol, schmeckt bitter und bildet grofse zugespitzte Säulen, welche bei 164° schmelzen und unzersetzt sublimiren. Kocht man die alkoholische Lösung mit Quecksilberoxyd, so lange sich noch Schwefelquecksilber bildet, so liefert die abfiltrirte Lösung weifse Krystallbüschel von *Ditolylharnstoff*, $C_{30}H_{16}N_2O_2 = \left.\begin{matrix}C_2O_2''\\(C_{14}H_7)_2\\H_2\end{matrix}\right\}N_2$, welcher sich nicht in Wasser aber leicht in heifsem Alkohol löst und durch concentrirte Schwefelsäure entsprechend der Gleichung : $C_{30}H_{16}N_2O_2 + 2\,S_2H_2O_8 = 2\,(C_{14}H_9N, S_2O_6) + C_2O_4 + H_2O_2$ in Sulfotolylaminsäure verwandelt wird. Wie schon oben erwähnt, entsteht der Ditolylharnstoff neben den Zersetzungsproducten des gewöhnlichen Harnstoffs auch durch trockene Destillation des Monotolylharnstoffs. Bringt man fein zertheiltes Toluidin nach und nach mit cyans. Aethyl zusammen, so verbinden sich beide unter heftiger Einwirkung zu *Tolyläthylharnstoff*, $C_{20}H_{14}N_2O_2 = \left.\begin{matrix}C_2O_2\\C_4H_5\\C_{14}H_7\\H_2\end{matrix}\right\}N_2$, welcher aus einer kochenden Mischung von Alkohol und Wasser in weifsen Krystallen anschiefst. Er löst sich nicht in Wasser aber sehr leicht in Alkohol. Erhitzt man gleiche Theile Bernsteinsäure und Toluidin auf dem Sandbad zum Schmelzen, so giebt die erkaltete Masse an siedendes Wasser *Tolylsuccinamid*, $C_{22}H_{11}NO_4 = \left.\begin{matrix}C_{14}H_7'\\C_8H_4O_4''\end{matrix}\right\}N$, ab, welches unzer-

setzt flüchtig ist, sich leicht in heifsem Wasser, Alkohol und Aether löst und in farblosen Krystallen anschiefst. Der in heifsem Wasser unlösliche Theil krystallisirt aus heifsem Alkohol und ist *Ditolylsuccinamid*, $C_{36}H_{20}N_2O_4 = \left.\begin{matrix}(C_{14}H_7)_2\\C_8H_4O_4\\H_2\end{matrix}\right\}N_2$. — Das schon von A. W. Hofmann dargestellte *Cyantoluidin*, $C_{16}H_9N_2 = \left.\begin{matrix}(C_2N)(C_{14}H_7)\\H_2\end{matrix}\right\}N$, verwandelt sich, analog wie das Cyananilin, beim Verdampfen seiner Lösung in Salzsäure, in Salmiak, salzs. Toluidin, normales Oxamid, Monotolyloxamid und Ditolyloxamid (1).

Acetotoluid. Bei der Rectification des rohen, aus Nitrobenzol mittelst Eisen und Essigsäure gewonnenen Anilins gehen gegen Ende der Operation dickflüssige Oele über, welche einen festen Körper enthalten. Dieser letztere ist von A. Riche und P. Bérard (2) näher untersucht worden. Man erhält ihn rein durch Abpressen und wiederholtes Umkrystallisiren aus Wasser, zuletzt aus Alkohol. Er krystallisirt in langen weifsen Nadeln, welche sich nur wenig in kaltem, leichter in siedendem Wasser und in Aether, sehr leicht in Alkohol lösen, bei 145° unter Entwickelung scharfer Dämpfe schmelzen und bei 310 bis 350° sieden. Die Zusammensetzung entspricht der Formel $C_{18}H_{11}NO_2 = \left.\begin{matrix}C_{14}H_7\\C_4H_3O_2\\H\end{matrix}\right\}N$, wonach der Körper als *Acetotoluid* zu betrachten ist. Beim Kochen mit Kalilauge wird dasselbe nur langsam zersetzt, bei der Destillation über geschmolzenes Kalihydrat bildet sich aber Toluidin und Essigsäure. Durch Destillation gleicher Aeq. Toluidin und Essigsäure läfst sich das Acetotoluid ebenfalls erhalten; der zuletzt übergehende, fest werdende Antheil hinterläfst

(1) Vgl. Jahresber. f. 1849, 360. — (2) Compt. rend. LVII, 54; Bull. soc. chim. V, 520; Zeitschr. Chem. Pharm. 1863, 446; Ann. Ch. Pharm. CXXIX, 77; Chem. Centr. 1864, 168.

dasselbe nach der Behandlung mit angesäuertem Wasser als weißen, bei 145° schmelzbaren Rückstand.

Das Chinolin bildet nach H. Schiff (1), wie das Anilin (vgl. S. 411) mit Metallsalzen Verbindungen von der allgemeinen Formel $C_{18}H_9N$, MX. Dieselben sind meistens krystallisirbar, wenig löslich in kaltem, zersetzbar bei längerer Einwirkung von siedendem Wasser und im Sonnenlicht sich schwach gelb färbend. Die durch directe Vereinigung entstehende *Zinkverbindung*, $C_{18}H_9N$, ZnCl, krystallisirt aus der heißen Lösung in kleinen, wie es scheint monoklinometrischen Prismen. Das *Quecksilbersalz*, $C_{18}H_9N$, $HgNO_6$, ist ein weißer, kaum in reinem Wasser löslicher Niederschlag, der sich aus sehr verdünnter Salpetersäure krystallinisch absetzt. Durch Zersetzung des entsprechenden essigs. Salzes mit Alkalisalzen lassen sich die leichter zersetzbaren Verbindungen des Chinolins mit anderen Quecksilbersalzen darstellen. *Chinolincyanquecksilber*, $C_{18}H_7N$, HgCy, krystallisirt aus Wasser in langen glänzenden Prismen. Mit Zinnchlorid, Wismuth-, Antimon- und Arsenchlorür geht das Chinolin ebenfalls Verbindungen ein, die indessen zersetzbarer sind als die entsprechenden Anilinsalze. Durch Säuren werden die Chinolinmetallsalze (mit Ausnahme der Quecksilberverbindung) zersetzt, indem krystallisirbare Doppelsalze entstehen, beispielsweise mit folgenden Formeln :

Chinolin.



Zinksalz	Antimonsalz	Zinnsalz	Wismuthsalz
ZnCl, $C_{18}H_8NCl$.	$SbCl_3$, $C_{18}H_8NCl$.	Sn_2Cl_4, $2\,C_{18}H_8NCl$.	$BiCl_3$, $3C_{18}H_8NCl$.

C. Gr. Williams (2) bestätigt in einer vorläufigen Mittheilung die von A. W. Hofmann (3) für den durch Einwirkung von Jodamyl auf Lepidin entstehenden blauen Farbstoff (welcher im Handel *Cyanin* oder *Chinolinblau*, von Williams *Pelaminjodür* genannt wird) aufgestellte For-

Mit Chinolin und Leucolin verwandte Basen.

(1) Compt. rend. LVII, 837; Bull. soc. chim. VI, 467; Chem. News IX, 37; Ann. Ch. Pharm. CXXXI, 112; Chem. Centr. 1864, 284. — (2) Chem. Soc. J. [2] I, 375; Chem. Centr. 1864, 251. — (3) Jahresber. f. 1862, 351.

Mit Chinolin und Leucolin verwandte Basen.

mel $C_{60}H_{39}N_{2}J$. Bezüglich der Einwirkung des Jodamyls auf Lepidin theilt Er mit, dafs dabei ein brauner, beim Erkalten krystallinisch erstarrender Syrup entstehe, welcher durch wiederholtes Auskochen mit Wasser in einen löslichen und in einen unlöslichen Theil zerfalle. Die Lösung enthält die Jodüre von Ammoniumbasen und liefert durch Kochen mit Alkalien Pelaminjodür. Der unlösliche Theil zersetzt sich beim längeren Kochen mit Alkalien, indem neben Wasser ein ölartiger Körper übergeht, dessen (unter Abscheidung von etwas Jodamyl erfolgende) Lösung in Salzsäure beim Verdampfen zwei Schichten bildet, von welchen die obere beim Erkalten zu einer paraffinähnlichen Masse erstarrt, die untere ist eine wässerige Lösung derselben Substanz. Das paraffinähnliche salzs. Salz liefert durch Alkalien zersetzt und dann destillirt eine fast farblose, flüchtige Base von dem Geruch der höheren Monamine des Amyls. Sie siedet, nach dem Trocknen mittelst Kalihydrat, bei etwa 275° und ist von etwas beigemengtem Triamylamin durch fractionirte Destillation zu befreien. Williams bezeichnet diese Base als *Lepamin*; ihre Zusammensetzung entspricht der Formel $C_{40}H_{32}N_{2} = \left.\begin{matrix} C_{20}H_{23}N \\ C_{20}H_{9}N \end{matrix}\right\}$, also einer (dem Paranilin analogen) Verbindung von Diamylamin mit Lepidin. Dieser Formel entspricht die Dampfdichte 10,38 (gef. 10,40). Das salzs. Salz, $C_{40}H_{32}N_{2}$, 2 HCl, schmilzt unter 100°, löst sich nur wenig in Wasser und mufs anfangs im leeren Raum getrocknet werden. Das Platinsalz, $C_{40}H_{32}N_{2}$, 2 HCl, $PtCl_{2}$, ist ein leicht zersetzbarer, klebriger, in Alkohol löslicher Niederschlag. Goldchlorid erzeugt eine chocoladbraune, bald hellgrün werdende, in Alkohol lösliche Fällung. Mit starker Salpetersäure bildet die Base eine rothe Lösung, aus der durch Wasser ein ölartiger Körper abgeschiedon wird. Durch Einwirkung von Jodäthyl entsteht eine syrupartige Flüssigkeit und aus dieser durch Destillation mit Kali eine ölartige Base, deren salzs. Salz schwieriger krystallisirt

als das der ursprünglichen Base. Von der Thatsache ausgehend, dafs die aus Steinkohlentheeröl einerseits, aus Cinchonin anderseits entstehenden homologen Basen in ihren Eigenschaften wesentlich verschieden sind, schlägt Williams die folgenden Namen vor :

Basen aus Steinkohlentheeröl		Basen aus Cinchonin	
Leucolin	$C_{18}H_7'''N$	Chinolin	$C_{18}H_7'''N$
Iridolin	$C_{20}H_9'''N$	Lepidin	$C_{20}H_9'''N$
Cryptidin	$C_{22}H_{11}'''N$	Dispolin	$C_{22}H_{11}'''N$

Er erwähnt weiter, dafs er auch die der Chinolinreihe angehörenden Basen $C_{26}H_{15}N$ und $C_{28}H_{17}N$ aufgefunden habe.

W. H. Perkin und A. H. Church (1) haben den Naphtylamin. im Jahresbericht f. 1856, 609 schon erwähnten, durch Einwirkung von salpetrigs. Kali auf ein Naphtylaminsalz entstehenden Körper (das Nitrosophenylin), einer näheren Untersuchung unterworfen und dabei gefunden, dafs derselbe, als ein gemengtes Product nicht die früher angegebene Zusammensetzung besitzt. Vermischt man die Lösung eines Naphtylaminsalzes mit salpetrigs. Kali, so bildet sich bald ein braunrother, bald ein dunkelbrauner Niederschlag, aus dessen Lösung in Alkohol sich nur dann orangerothe Nadeln mit metallisch-grünem Reflex absetzen, wenn der Niederschlag eine hell braunrothe Farbe hatte; andernfalls erhält man nur wenige dunkelgefärbte Krystalle, welche erst nach oft wiederholtem Umkrystallisiren obige Beschaffenheit annehmen. Am leichtesten erhält man diese von Perkin und Church mit dem Namen *Asodinaphtyldiamin* bezeichnete Verbindung, deren Zusammensetzung der Formel $C_{40}H_{15}N_3 = \left.\begin{matrix}(C_{20}H_7)_2\\ N''', H\end{matrix}\right\} N_2$ entspricht, durch Vermischen von 2 Aeq. salzs. Naphtylamin mit 1 Aeq. salpetrigs. Kali und 1 Aeq. Kalihydrat nach

(1) Chem. Soc. J. [2] I, 207; Chem. News VII, 210; Ann. Ch. Pharm. CXXIX, 104; Chem. Centr. 1863, 913.

Naphtylamin. der Gleichung : $2(C_{20}H_9N, HCl) + KHO_2 + KNO_4 = C_{40}H_{15}N_3 + 2 KCl + 6 HO$. — Das Azodinaphtyldiamin ist unlöslich in kaltem Wasser, aber leicht löslich in heifsem Alkohol, Aether und Benzol. Mit den meisten Säuren färben sich die Lösungen tief violett, durch Alkalien und selbst durch Wasser kommt die ursprüngliche orangerothe Farbe wieder zum Vorschein. Mit concentrirter Schwefelsäure werden die trockenen Krystalle grün, auf Zusatz von wenig Wasser intensiv blau und mit mehr Wasser violett. Concentrirte Salpetersäure löst dieselben ohne Gasentwickelung mit brauner oder rothbrauner Farbe, und Wasser erzeugt dann einen braunen Niederschlag. Das Azodinaphtyldiamin schmilzt bei 135° zu einer blutrothen, metallgrün glänzenden Flüssigkeit. Beim Vermischen einer kalt gesättigten Lösung der Base mit wenig wässeriger Salzsäure bilden sich nach und nach flache, goldbraune Prismen von der Formel $4 C_{40}H_{15}N_3, HCl$; aus einer mit $^1/_{10}$ Vol. starker Salzsäure versetzten heifsen alkoholischen Lösung scheiden sich purpurrothe Krystalle des Salzes $C_{40}H_{15}N_3, HCl$ ab, und bei einem sehr grofsen Ueberschufs an concentrirter Säure erstarrt die Flüssigkeit zu einem hellbraunen, grünglänzenden Krystallbrei des Salzes $C_{40}H_{15}N_3, 2 HCl$. Die alkoholische Lösung des ersten Salzes ist wie die der Base orangeroth, die des zweiten Salzes ist carmoisinroth und die des dritten violett. Ein schwefels. Salz von der Formel $2 C_{40}H_{15}N_3, S_2H_2O_8$, entsteht auf Zusatz von Schwefelsäure zu einer kalt oder heifs gesättigten alkoholischen Lösung der Base als grünbraune goldglänzende Krystalle oder als krystallinischer Niederschlag. Bei längerem Kochen des Azodinaphtyldiamins mit Kalilauge oder Salzsäure wird es unter Bildung von Naphtylamin und anderen Producten zersetzt. Erhitzt man es bis zur vollkommenen Lösung mit überschüssigem Chlorbenzoyl, so bilden sich beim Erkalten glänzende dunkelrothe Krystalle, welche nach der Behandlung mit Kali und heifsem absolutem Alkohol *Benzoylazo-*

dinaphtyldiamin, $C_{54}H_{19}N_3O_2 = \left.\begin{matrix}(C_{20}H_7)_2 \\ N''', C_{14}H_5O_2\end{matrix}\right\} N_2$, darstellen. Dasselbe ist sehr beständig, schmilzt ohne Zersetzung, löst sich nicht in Wasser und (mit gelber Farbe) nur äufserst wenig in heifsem Alkohol oder Aether; aus Benzol oder Chlorbenzoyl läfst es sich umkrystallisiren. In Schwefelsäure löst es sich mit blauer, in alkoholischer Kalilauge mit orangegelber Farbe und erst bei sehr langem Kochen mit Alkalien und Säuren tritt theilweise Zersetzung ein. Mit Zink und Salzsäure in Berührung verliert die alkoholische Lösung des Azodinaphtyldiamins nach und nach die Farbe unter Bildung von einer oder mehreren neuen, noch nicht näher untersuchten Basen. In Citraconsäureanhydrid löst es sich zu einer purpurrothen, rasch gelbbraun werdenden Flüssigkeit, welche nach der Behandlung mit Wasser einen festen Körper zurückläfst, der mit alkoholischer Salzsäure digerirt wieder Azodinaphtyldiamin liefert und aus seiner Lösung in Kali durch Säuren unverändert abgeschieden wird. — Das Naphtylamin geht, nach H. Schiff (1), wie das Anilin durch Oxydationsmittel in eine färbende Substanz, das *Oxynaphtylamin*, $C_{20}H_9NO_2$, über, welches Er für identisch hält mit dem schon früher von Piria (2) dargestellten Oxydationsproduct. Löst man salzs. Naphtylamin in concentrirter Schwefelsäure unter Zusatz von wenig Salpetersäure (oder bei Anwendung des schwefels. Salzes unter Zusatz von etwas Königswasser), so scheidet sich beim vorsichtigen Verdünnen mit Wasser ein scharlachrother Farbstoff ab (3). Aus Disulfonaphtylcarbamid, $(C_{20}H_7)_2, C_2S_2, H_2N_2$, läfst sich in ähnlicher Weise ein gelber Farbstoff erhalten. Naphtylamin.

R. Palm (4) hat über das Verhalten einer gröfseren Pflanzenbasen. Sulfurete der Pflanzenbasen.

(1) Compt. rend. LVII, 981; Ann. Ch. Pharm. CXXIX, 255; Chem. Centr. 1864, 280; Bull. soc. chim. VI, 389. — (2) Jahresber. f. 1850, 507. — (3) Wohl identisch mit Church u. Perkin's Nitrosonaphtylin (Jahresber. f. 1856, 606). — (4) Russ. Zeitschr. Pharm. II, 337, 361, 385.

Sulfurete der Pflanzenbasen.

Anzahl natürlicher Pflanzenbasen zu löslichen Einfach- und Mehrfach-Schwefelmetallen Mittheilungen gemacht, über deren Zuverlässigkeit eine genauere analytische Untersuchung zu entscheiden hat. Er findet, dafs einige schwächere organische Basen (Cinchonin, Brucin, Narcotin, Emetin) sich nicht mit Schwefelwasserstoff verbinden, andere (Morphin, Atropin, Papaverin) erzeugen nur Hypersulfurete, wieder andere (Chinin, Strychnin, Codeïn, Thebaïn, Berberin, Veratrin, Delphinin, Aconitin) bilden Sulfurete und Hypersulfurete und einige wenige (Trimethylamin und Coniin) bilden Sulfurete, Sulfhydrate und Hypersulfurete. Die den Einfach-Schwefelmetallen entsprechenden Sulfurete werden durch Vermischen eines Salzes der Base mit einem löslichen Einfach-Schwefelmetall, oder auch durch Behandlung der in Weingeist gelösten Base mit Schwefelwasserstoff erhalten; die Hypersulfurete entstehen durch Fällung mittelst eines Mehrfach-Schwefelmetalls (Fünffach-Schwefelkalium); die Sulfhydrate des Trimethylamins und Coniins durch Sättigen der Base mit Schwefelwasserstoff. Die Schwefelverbindungen der sauerstoffhaltigen Basen sind theils amorphe, theils krystallinische, farblose, gelbe oder rothbraune Niederschläge, die mit Ausnahme weniger sich schon beim Trocknen oder Aufbewahren zersetzen.

Coniin.

O. Barth (1) erhielt durch Destillation von 5 Pfund Schierlingsamen mit Wasser, kohlens. Kali und Kalk, Behandeln des mit Schwefelsäure gesättigten und verdampften Destillats mit einer Mischung von 1 Th. Aether und 3 Th. Alkohol (wo viel schwefels. Ammoniak ungelöst blieb) und Destillation des verdampften Auszugs mit wässerigem Kali $5\frac{1}{2}$ Drachmen reines Coniin.

V. v. Zepharovich (2) hat die schon früher von K. Peters (3) annäherungsweise bestimmten Krystalle

(1) Arch. Pharm. [2] CXIII, 15. — (2) Wien. Acad. Ber. XLVII (1. Abth.), 278. — (3) Vgl. Jahresber. f. 1856, 548.

des chlorwasserstoffsauren Coniins, $C_{16}H_{15}N$, HCl, genauer gemessen und gefunden, dafs sie, wie auch Peters angab, dem rhombischen System angehören. Die Combinationen giebt Zepharovich als solche von: $\bar{P}\infty$, $\breve{P}\infty$, $2\bar{P}2$, $\infty\breve{P}\infty$, ∞P, $\infty\bar{P}\infty$ an mit dem Bemerken, dafs $\infty\breve{P}\infty$ vorzuwalten und den Krystallen einen tafelartigen Habitus zu verleihen pflegt. Die Spaltbarkeit der Individuen ist ziemlich vollkommen nach $\infty\breve{P}\infty$, ∞P und $\infty\bar{P}\infty$. Das Verhältnifs der Nebenaxen zur Hauptaxe c wurde gefunden: a : b : c = 1,1542 : 1 : 0,4742; die Neigungen von $\infty P : \infty P = 98^0 16'$; $\bar{P}\infty : \bar{P}\infty = 129^0 17'$; $2P2 : \infty P = 133^0 16'$.

Th. Wertheim (1) hat weitere Mittheilungen über Darstellung und Eigenschaften des von Ihm im Schierling entdeckten Conydrins (2) gemacht. Bei der Verarbeitung von 336 Kilogrm. frischer Samen von *Conium maculatum* wurden neben 700 Grm. reinem Coniin etwas mehr als 40 Grm. reines Conydrin, der gröfsere Theil des letzteren durch fractionirte Destillation des rohen Coniins, ein kleinerer aus den Blasenrückständen erhalten. Dieselben wurden (nach dem Neutralisiren mit Schwefelsäure und Abfiltriren vom Gyps) eingetrocknet, mit starkem Weingeist ausgezogen und der nochmals verdampfte Auszug mit concentrirter Kalilauge und Aether geschüttelt. Das beim freiwilligen Verdunsten des Aethers bleibende Conydrin war nach einmaligem Umkrystallisiren aus Aether rein. Der Schmelzpunkt desselben liegt bei 120°,6; der Siedepunkt bei 224°,45 (unter dem Druck von 719,8 MM.). Das in Wasser und Weingeist leicht lösliche schwefels. Salz krystallisirt in flachen, ziemlich harten Prismen; das salpeters. Salz ist etwas schwerer löslich und erstarrt all- Conydrin.

(1) Wien. Acad. Ber. XLVII (2. Abth.), 299; Zeitschr. Chem. Pharm. 1863, 385; J. pr. Chem. XCI, 257; Chem. Centr. 1863, 641. — (2) Vgl. Jahresber. f. 1856, 541.

Conydrin. mälig zu einer krystallinischen Masse. Das salzs. und essigs. Salz sind unkrystallisirbar. Mit Jodäthyl erwärmt bildet das Conydrin unter lebhafter Reaction eine gelbe, in Wasser, Weingeist und Aether leicht lösliche Krystallmasse von jodwasserstoffs. *Aethylconydrin*, $C_{16}H_{16}(C_4H_5)O_2N$, HJ. Das aus diesem durch Kalilauge abgeschiedene Aethylconydrin ist ein nach und nach krystallinisch erstarrendes Oel, welches unzersetzt destillirt und sich in Aether weit leichter als Conydrin löst. Es erstarrt mit Jodäthyl erhitzt von Neuem zu jodwasserstoffs. *Diäthylconydrin*, $C_{16}H_{15}(C_4H_5)_2O_2N$, HJ, aus dessen wässeriger syrupartiger Lösung allmälig kleine, harte, fast diamantglänzende Krystalle anschiefsen. Durch Kalihydrat wird das Salz körnig krystallinisch gefällt; mit Jodsilber bildet es einen ätzend und bitter schmeckenden, begierig Kohlensäure anziehenden Syrup. Das salzs. Salz dieser Ammoniumbase ist sehr leicht in Wasser löslich und krystallisirt langsam in dünnen Nadeln; das Platindoppelsalz ist ein licht weingelber Niederschlag, der aus heifsem Wasser leicht in schönen orangerothen Krystallen anschiefst. Die hiernach von Wertheim für Coniin und Conydrin angenommenen Formeln sind folgende :



Coniin: $\left.\begin{matrix} C_{16}H_{14}'' \\ H \end{matrix}\right\} N$ Conydrin: $\left.\begin{matrix} C_{16}H_{16}O_2'' \\ H \end{matrix}\right\} N$.

Gegen salpetrige Säure verhält sich das Conydrin indifferent. Dagegen verwandelt es sich durch Einwirkung von wasserfreier Phosphorsäure oder von Natrium in Coniin. Mit Quecksilberoxyd verharzt es ohne Gasentwickelung.

V. v. Zepharovich (1) erkannte von Th. Wertheim dargestellte Krystalle des oben erwähnten chlorwasserstoffs. Diäthyl-Conydrin-Platinchlorids als quadratische Combinationen von P . 2P . 9P . ∞P. Für P fand Er das Verhältnifs der Nebenaxen zur Haupt-

(1) Wien. Acad. Ber. XLVII (1. Abth.), 275.

axe a : c = 1 : 0,8679, und die Neigungen von P : P, Polkante X = 113°31, Basiskante Z = 78°21', für 2P : 2P, X = 98°11, Z = 135°40', für 9P : 9P, X = 90°28', Z = 169°39'. — Zepharovich (1) hat ferner von Wertheim dargestellte Krystalle des jodwasserstoffsauren Diäthyl-Conydrins (S. 436) gemessen und solche als rhombische, sphenoïdisch-hemiëdrische Combinationen von $+\frac{P}{2}$, $-\frac{P}{2}$, 0P . P̆∞ bestimmt. Am häufigsten tritt $+\frac{P}{2}$ allein auf. Das Verhältnifs der Makrodiagonale zur Brachydiagonale zur Hauptaxe a : b : c wurde = 1 : 0,8823 : 1,1095 gefunden und die Neigungen der Flächen in der vollständigen Pyramide: für die Polkanten = 99°48'41" und 110°44'48"; für die Mittelkanten = 118°22'58".

Th. Wertheim (2) hat sich durch eine wiederholte genauere Bestimmung der Dampfdichte des Azoconydrins überzeugt, dafs diesem Körper die Formel $C_{16}H_{16}N_2O_2$ (und nicht die früher (3) angenommene $C_{64}H_{64}N_8O_8$) zukommt. Drei Versuche gaben die Zahlen 5,437, 5,691 und 5,410 (ber. 5,39). Durch Wasserstoff im Entstehungszustand wird das Azoconydrin nach der Gleichung $C_{16}H_{16}N_2O_2 + 4H = C_{16}H_{15}N + H_2O_2 + NH_3$ in Coniin übergeführt. Eine Mischung von verdünnter Salzsäure und einer alkoholischen Lösung von Azoconydrin entwickelt mit granulirtem Zink anfangs nur sehr wenig Wasserstoff und aus der nach beendigter Einwirkung eingetrockneten Salzmasse nimmt Weingeist eine reichliche Menge von salzs. Coniin auf, während Salmiak ungelöst bleibt. Das Azoconydrin verhält sich demnach analog wie das Stickoxydpiperidin (vergl. S. 440). Erwärmt man Azoconydrin mit metallischem, durch Schütteln in kleine Tropfen zer- Azoconydrin.

(1) Wien. Acad. Ber. XLVII (1. Abth.), 277. — (2) Wien. Acad. Ber. XLVIII (2. Abth.), 491; Ann. Ch. Pharm. CXXX, 269; Zeitschr. Chem. Pharm. 1864, 225; im Ausz. J. pr. Chem. XCI, 264; Chem. Centr. 1864, 561; Bull. soc. chim. VI, 386. — (3) Jahresber. f. 1862, 366.

Azoconydrin. theiltem Natrium auf 160°, so entwickelt sich eine reichliche Menge Gas (auf 88 pC. Stickstoff 11,5 pC. Wasserstoff enthaltend), während in dem braunrothen Rückstand neben unverändertem Azoconydrin sich viel Coniin nachweisen läfst. Wertheim nimmt an, sofern das Gas nur $^1/_9$ seines Volums an Wasserstoff enthält und der Rückstand auf Zusatz von Wasser auch Ammoniak entwickelt, dafs aus einem Theil Azoconydrin bei der Einwirkung des Natriums auch Natriumamid entstehe: $4\,C_{16}H_{16}N_2O_2 + 10\,Na = 4\,C_{16}H_{15}N + 2\,NH_2Na + 4\,Na_2O_2 + 2\,N$, während ein anderer geringerer Theil nach der Gleichung $2\,C_{16}H_{16}N_2O_2 + 4\,Na = 2\,C_{16}H_{15}N + 2\,Na_2O_2 + 2\,N + 2\,H$ zerfalle. In concentrirter Essigsäure oder Ameisensäure löst sich das Azoconydrin reichlich auf und wird durch Wasser unverändert wieder gefällt; auch beim Verdampfen erfolgt die Trennung unter Rücklassung des Azoconydrins. Wasserfreie Blausäure wird davon in grofser Menge absorbirt, die Verbindung wird aber ebensowohl durch Wasser wie durch Erhitzen auf 100° wieder zersetzt. Noch leichter wird das absorbirte schwefligs. Gas beim Erwärmen wieder ausgetrieben. — Das durch Einwirkung von wasserfreier Phosphorsäure auf Azoconydrin entstehende *Conylen*, $C_{16}H_{14}$, enthält einen noch nicht näher untersuchten schwerer flüchtigen Körper. Es scheint nicht giftig zu sein, sofern eine Gabe von 0,54 Grm. bei einem Kaninchen nur vorübergehende Betäubung und keine Krämpfe oder Lähmung verursachte. Erhitzt man 9 Th. (1 Aeq.) Conylenbromid, $C_{16}H_{14}Br_2$, mit 11 Th. (2 Aeq.) essigs. Silber und etwas Eisessig auf 120 bis 140°, so bildet sich *Diacetylconylen*, $\left.\begin{matrix}C_{16}H_{14}\\(C_4H_3O_2)_2\end{matrix}\right\}O_4$, welches bei 225° siedet, deutlich sauer reagirt und pfeffermünzartig riecht. Das spec. Gew. ist = 0,988 bei 18°,2. Durch Destillation des Diacetylconylens mit gepulvertem Kalihydrat erhält man oberhalb 230° zuerst ein blafsgelbes, ölartiges und dann in geringerer Menge ein sehr dickflüssiges Destillat.

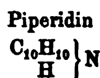
Letzteres ist leichter als Wasser, darin unlöslich, aber löslich in Alkohol und Aether und hat die Zusammensetzung des *Conylenalkohols*, $\left.\begin{matrix}C_{16}H_{14}\\H_2\end{matrix}\right\}O_4$. Das flüchtigere Destillat ergab bei der Analyse Zahlen, welche der Formel des Diconylenalkohols, $C_{32}H_{30}O_6$, entsprechen; der niedrigere Siedepunkt macht es indessen nicht wahrscheinlich, dafs der untersuchte Körper wirklich diese verdichtetere Alkoholform war.

Piperidin. Wertheim (1) hat auch das Verhalten des Piperidins zu salpetriger Säure untersucht. Man erhält diese Base leicht, mit Umgehung der Darstellung des Piperins, wenn man den alkoholischen Auszug des Pfeffers mit einem Ueberschufs von Aetzkali unmittelbar, zuletzt unter Zusatz von Wasser, der Destillation unterwirft. Das fast farblose, alkalische, neben dem Piperidin und viel Ammoniak etwas ätherisches Oel enthaltende Destillat wird nach dem Sättigen mit Schwefelsäure oder Salzsäure zur Trockne verdampft, der Rückstand mit absolutem Alkohol ausgezogen, der Auszug nochmals verdampft und das noch beigemengte Pfefferöl durch Lösen in wenig Wasser, Filtriren durch ein genäfstes Filtrum und wiederholtes Verdampfen im Wasserbad entfernt. Man zersetzt dann die concentrirte wässerige Lösung mit Aetzkali und rectificirt die abgeschiedene Oelschicht. 28 Kilogrm. Pfeffer (weifser und schwarzer zu gleichen Theilen gemischt) geben so 350 Grm. reines Piperidin. Sättigt man abgekühltes Piperidin langsam und vorsichtig mit salpetriger Säure, so treten ähnliche Farbenänderungen wie beim Coniin (2) ein und es bildet sich schliefslich eine dunkel smaragdgrüne Flüssigkeit, welche nach der Entfernung des Ueberschusses der salpetrigen Säure durch längeres Einleiten von trockener Kohlensäure bei 30 bis 40° sich in ein hell-

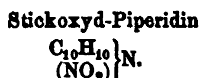
(1) Ann. Ch. Pharm. CXXVII, 75; J. pr. Chem. XCI, 146; im Ausz. Zeitschr. Chem. Pharm. 1863, 321; Chem. Centr. 1863, 561; Bull. soc. chim. VI, 151; Phil. Mag. [4] XXVII, 118. — (2) Jahresber. f. 1862, 364.

Piperidin. weingelbes, stechend sauer aber aromatisch riechendes Oel verwandelt. Vermischt man dieses letztere zuerst mit dem gleichen Volum Wasser und dann tropfenweise unter guter Abkühlung mit starker Kalilauge, so scheidet sich ein gelbrothes Oel ab, welches durch Schütteln mit verdünnter Salzsäure oder glasiger Phosphorsäure, Trocknen über Chlorcalcium und Rectification bei 160° gereinigt wird. Das so gewonnene Product ist blafsweingelb gefärbt, von unangenehm aromatischem Geruch und brennend gewürzhaftem Geschmack; es ist neutral, ziemlich löslich in Wasser, weit leichter löslich in Säuren, namentlich in concentrirten, aus deren Lösung es durch Wasser gröfstentheils wieder abgeschieden wird, wie auch aus der wässerigen Lösung durch Kochsalz. Das spec. Gew. ist = 1,0659 bei 15°,5. Es verflüchtigt sich ohne Veränderung bei 160 bis 180°; bei 240° tritt Sieden ein, unter theilweiser Zersetzung. Die Analyse wie die Dampfdichte (gef. 4,04, berechn. 3,94) entsprechen der Formel $C_{10}H_{10}N_2O_2$, wonach der Körper, dessen Bildung der Gleichung: $2C_{10}H_{11}N + N_2O_6 = 2C_{10}H_{10}N_2O_2 + H_2O_2$ entspricht, als Piperidin betrachtet werden kann, in welchem 1 At. Wasserstoff durch Stickoxyd erfolgt ist. Wertheim bezeichnet ihn defshalb als *Stickoxyd-* oder *Nitroxyl-Piperidin*:

Piperidin


$\left.\begin{matrix}C_{10}H_{10}\\H\end{matrix}\right\}N$

Stickoxyd-Piperidin


$\left.\begin{matrix}C_{10}H_{10}\\(NO_2)\end{matrix}\right\}N.$

Durch Einwirkung von Zink und Salzsäure entsteht aus dem Stickoxydpiperidin neben Ammoniak wieder Piperidin, entsprechend der Gleichung: $\left.\begin{matrix}C_{10}H_{10}\\NO_2\end{matrix}\right\}N + H_6 = \left.\begin{matrix}C_{10}H_{10}\\H\end{matrix}\right\}N + NH_3 + H_2O_2$. In analoger Weise zerfällt dasselbe beim Erwärmen mit salzs. Gas auf 100° in salzs. Piperidin und in einen citrongelben Dampf von den Eigenschaften und der Zusammensetzung der chlorsalpetrigen Säure: $C_{10}H_{10}N_2O_2 + 2HCl = C_{10}H_{11}N, HCl + NO_2Cl$. Bei gewöhnlicher

Temperatur wird das salzs. Gas von dem Stickoxydpiperidin unter Bildung einer farblosen Krystallmasse absorbirt, von welcher Wertheim vermuthet, dafs sie das Salz $C_{10}H_{10}N_2O_2$, HCl sei. Bei weiterem Einleiten des salzs. Gases schmilzt die krystallinische Verbindung zu einem syrupdicken Liquidum, dessen Gewichtszunahme für die Bildung des Salzes $C_{10}H_{10}N_2O_2$, 2 HCl spricht. Beide Salze werden durch Wasser unter Abscheidung von ölartigem Stickoxydpiperidin vollständig zersetzt; ein Platindoppelsalz läfst sich damit nicht darstellen.

Nicotin.

Wertheim (1) hat ferner einige Verbindungen des Nicotins beschrieben. *Salzs. Nicotin-Quecksilberchlorid*, $C_{20}H_{14}N_2$, HCl + 8 HgCl, erhält man durch Fällen einer kalten Lösung von neutralem salzs. Nicotin mit einem grofsen Ueberschufs von Quecksilberchlorid. Es krystallisirt aus heifsem Wasser in strahlig gruppirten Nadeln. *Nicotin-Quecksilberjodid*, $C_{20}H_{14}N_2$ + 2 HgJ, erhält man in farblosen Blättchen beim Behandeln einer Mischung der Base mit Quecksilberjodid mit siedendem Wasser. *Salpeters. Silber-Nicotin* $C_{20}H_{14}N_2$ + $NAgO_6$, krystallisirt aus den gemischten alkoholischen Lösungen von Nicotin und (etwas mehr als 1 Aeq.) salpeters. Silber in glasglänzenden salpeterähnlichen Prismen. Bei überschüssigem Nicotin entsteht (ebenfalls neben reducirtem Metall) anfangs die vorstehende Verbindung; das Filtrat setzt dann monoklinometrische sechsseitige Tafeln der Verbindung 2 ($C_{20}H_{14}N_2$) + $NAgO_6$ ab. *Jodnicotin*, $C_{20}H_{14}N_2J_3$: Aus den gemischten Lösungen von 20 Grm. Nicotin in 60 Grm. Aether und von 7,5 Grm. Jod in 80 Grm. Aether scheidet sich zuerst ein braunrother Syrup und dann 1 bis 2 Zoll lange Nadeln ab, welche im durchfallenden Lichte rubinroth erscheinen

(1) Wien. Acad. Ber. XLVII (2. Abth.), 307; Chem. Centr. 1863, 593; Zeitschr. Chem. Pharm. 1863, 397; J. pr. Chem. XCI, 461; auch theilweise schon im Traité de chimie organ. par Ch. Gerhardt IV, 191 u. 193.

Nicotin. und im reflectirten Lichte dunkelblau schillern. Eine Verbindung des Jodnicotins mit Salzsäure, $C_{20}H_{14}N_2J_3 + HCl$, setzt sich beim Verdampfen der verdünnten, schwach mit Salzsäure gesättigten alkoholischen Lösung des Jodnicotins im leeren Raum in hellrubinrothen Blättchen ab. Eine Lösung von Phosphor in einer Mischung gleicher Gewichte von Benzol (oder Chloroform) und Weingeist, welche bis zur Entfärbung mit einer alkoholischen Lösung von Jodnicotin versetzt wurde, liefert beim Verdunsten farblose Krystallnadeln des Salzes $C_{20}H_{14}N_2$, 2HJ. Kocht man die alkoholische Lösung dieses letzteren Salzes mit überschüssigem Quecksilberoxyd, so setzen sich aus dem Filtrat Krystalle der Verbindung $C_{20}H_{14}N_2 + 2HgJ$ ab. Bei Behandlung der wässerigen Lösung mit granulirtem Zink entsteht die entsprechende, in harten blafsgelben Krystallen anschiefsende Verbindung $C_{20}H_{14}N_2 + 2ZnJ$.

Chinin. A. T. Demeyer (1) schliefst aus einigen von Ihm angestellten Versuchen, dafs der von Roger (2) beobachtete gallertartige Zustand, welchen das Chinin bisweilen in Berührung mit Ammoniak und Aether annimmt, von der Bildung eines in Aether unlöslichen Chininhydrats abhängig sei. Das ausgewaschene oder getrocknete Chinin löse sich in 10 Th. Aether ohne Gallertbildung auf. Wittstein (3) beobachtete, dafs durch Fällung eines Chininsalzes mit Ammoniak ein mehr als 3 Aeq. Wasser enthaltendes Chininhydrat erhalten wird, welches schon in gelinder Wärme zu einer ölartigen Flüssigkeit schmilzt, und J. Hanamann (4) fand, dafs dieses schmelzbare Hydrat des Chinins der Formel $C_{20}H_{12}NO_2$, 3HO + 5HO entspricht. Es verliert bei 120° 5 Aeq. (20 pC.) Wasser. Fällt man das Chininsalz heifs mit Ammoniak, so entsteht ein sich zusammenballendes, beim Trocknen hornartig wer-

(1) Aus dem Journ. chim. méd. 1862, 460 in Vierteljahrsschr. pr. Pharm. XII, 256. — (2) Jahresber. f. 1862, 618. — (3) Vierteljahrsschr. pr. Pharm. XII, 258. — (4) Vierteljahrsschr. pr. Pharm. XII, 526.

dendes Hydrat, welches bei 120° nur 2 Aeq. Wasser (8,75 pC.) verliert und demnach = $C_{20}H_{12}NO_2$, 3HO + 2HO wäre.

Chinidin.

J. Stenhouse (1) hat einige Salze des Chinidins (Heijningen's β Chinin) näher untersucht. Die grofse Krystalle bildende Base, $C_{40}H_{24}N_2O_4$, färbte sich mit Chlorwasser und Ammoniak grün, fluorescirte fast wie Chinin und bildete Herapath's schwefels. Jodchinidin mit allen seinen Eigenschaften. Das in Wasser fast unlösliche *Platinsalz*, $C_{40}H_{24}N_2O_4$, 2HCl, $2PtCl_2$, krystallisirt aus heifser verdünnter Salzsäure und zersetzt sich bei etwa 200°. Das *Goldsalz*, $C_{40}H_{24}N_2O_4$, 2HCl, $2AuCl_3$, ist ein hellgelbes Pulver, welches durch heifses Wasser zersetzt wird. *Salpeters. Silber-Chinidin*, $C_{40}H_{24}N_2O_4$, $NAgO_6$, fällt beim Vermischen einer alkoholischen Lösung der Base mit salpeters. Silber in feinen, in kaltem Wasser kaum löslichen Nadeln nieder, welche beim Umkrystallisiren theilweise Zersetzung erleiden. *Salzs. Chinidin-Quecksilber*, $C_{40}H_{24}N_2O_4$, 2HCl, HgCl, ist ein weifser, in kaltem Wasser nur wenig löslicher Niederschlag, der aus heifsem Weingeist in perlmutterglänzenden Blättchen anschiefst. *Salzs. Chinidin-Zink*, $C_{40}H_{24}N_2O_4$, 2HCl, 2ZnCl, fällt beim Vermischen einer alkoholischen Lösung der Base mit angesäuertem Chlorzink als körniges, in Weingeist und verdünnter Salzsäure leicht lösliches Pulver nieder. Bei wiederholtem Umkrystallisiren dieses Salzes bilden sich grofse sechsseitige Blätter und Prismen, deren Gehalt an Zink der Formel $C_{40}H_{24}N_2O_4$, HCl, ZnCl entspricht. *Oxals. Chinidin*, $C_{40}H_{24}N_2O_4$, C_2HO_4, HO, bildet in kaltem Wasser fast unlösliche, spröde Krystalle. Das pikrins. Salz ist harzartig, nicht krystallisirbar. Jodäthyl verbindet sich leicht mit Chinidin unter Bildung von *jodwasserstoffs. Aethylchinidin*, $C_{40}H_{23}(C_4H_5)N_2O_4$, HJ, welches aus verdünn-

(1) Lond. R. Soc. Proc. XII, 491; Ann. Ch. Pharm. CXXIX, 15; im Ausz. Bull. soc. chim. VI, 383.

Chinidin. tem Alkohol in seideglänzenden Nadeln krystallisirt. Das Platinsalz, $C_{40}H_{23}(C_4H_5)N_2O_4$, 2 HCl, 2 $PtCl_2$, ist ein blafsgelbes, auch in heifser Salzsäure nur schwer lösliches Pulver. Die mittelst Silberoxyd aus der Jodverbindung abgeschiedene freie Base ist unkrystallisirbar, bitter, stark alkalisch, nimmt leicht Kohlensäure aus der Luft auf und giebt bei weiterer Behandlung mit Jodäthyl wieder die obige Jodverbindung. *Weins. Antimonoxyd-Chinidin,* $C_{40}H_{24}N_2O_4$, $HSbO_2$, $C_8H_4O_{12}$, entsteht (neben neutralem weins. Kali) beim Erhitzen einer kalt gesättigten Lösung von Brechweinstein mit überschüssigem Chinidin. Die von ausgefälltem Antimonoxyd heifs abfiltrirte Lösung setzt das Doppelsalz in langen, seideglänzenden Nadeln ab, welche sich nur wenig in kaltem, leicht in heifsem Wasser und in Weingeist lösen. Man erhält dasselbe Salz durch Kochen von zweifach-weins. Chinidin mit frisch gefälltem Antimonoxyd. Durch Schwefelwasserstoff wird aus der Lösung des Salzes blafs orangegelbes, auch nach der Behandlung mit heifsem Wasser noch Chinidin enthaltendes Schwefelantimon gefällt. — Mit Chinin, Cinchonin, Cinchonidin, Furfurin, Anilin, Caffeïn und Piperin konnte Stenhouse keine dem Brechweinstein entsprechende Salze erhalten, wohl aber mit Strychnin, Brucin und Berberin (vgl. S. 447 und 452).

Morphin. C. Decharme (1) hat die Formen, in welchen das Morphin aus reinen und nicht reinen Lösungen krystallisirt, so wie einige Salze dieser Base näher beschrieben. Er fand, dafs das reine Morphin in den bekannten rhombisch-prismatischen Formen krystallisirt, dafs jedoch die Pyramide daran stets sphenoïdisch-hemiëdrisch ausgebildet ist. Sphenoïdische Formen allein wurden erhalten, wenn ein concentrirtes alkoholisches Opiumextract mit einem Ueberschufs von Ammoniak versetzt und der erzeugte

(1) Ann. ch. phys. [3] LXVIII, 160; Russ. Zeitschr. Pharm. II, 303, 325.

schmutzige Niederschlag mehrere Tage sich selbst überlassen wurde. *Oxals. Morphin*, $C_{34}H_{19}NO_6, C_2O_3, 2HO$, wie es durch langsame Verdunstung erhalten wird, bildet rhombische, nicht meſsbare Prismen, an deren Endflächen keine Hemiëdrie wahrnehmbar war. Es hat das spec. Gew. 1,286 bei 15°, löst sich kaum in Alkohol aber in etwas mehr als 21 Th. Wasser bei 12°. *Milchs. Morphin*, $C_{34}H_{19}NO_6, C_6H_6O_6$, durch heiſses Sättigen der wässerigen Säure mit der nach und nach zugefügten Base erhalten, krystallisirt in der Regel in dünnen Tafeln, bisweilen auch in dünnen Prismen oder verlängerten Nadeln, welche dem monoklinometrischen System angehören und bezüglich deren Winkelverhältnisse auf die Abhandlung verwiesen werden muſs. Es hat das spec. Gew. 1,3574, löst sich bei 13° in etwa 10 Th., viel leichter in heiſsem Wasser, weniger in Alkohol, kaum in Aether. *Butters. Morphin*, $C_{34}H_{19}NO_6, C_8H_8O_4$, bildet in demselben Sinne rhombische Sphenoïde wie das Morphin, mit Kanten von 96°50′, 64°20′ und 48°12′, jedoch noch mit untergeordneten, an den Ecken des Sphenoïds auftretenden Flächen. Es hat das spec. Gew. 1,215 bei 13°, löst sich in Alkohol und bei 12°,5 in etwa 7 Th. Wasser. *Weins. Antimonoxyd-Morphin* erhält man durch Kochen von saurem weins. Morphin mit Antimonoxyd in warzigen Krystallen, welche sich schwer in kaltem Wasser lösen und durch längeres Kochen mit Wasser zersetzt werden. Morphin.

A. Matthiessen und G. C. Foster (1) bestätigen durch weitere Analysen die von Ihnen (2) für das Narcotin aufgestellte Formel $C_{44}H_{23}NO_{14}$. Sie fanden, daſs Chlorwasserstoffsäure sich analog wie Jodwasserstoff gegen Meconin, Opiansäure und Hemipinsäure verhält, sofern dieselben damit Chlormethyl entwickeln. Für die durch Narcotin.

(1) Ausführl. Chem. Soc. J. [2] I, 342; im Ausz. Lond. R. Soc. Proc. XII, 501; Ann. Ch. Pharm., Suppl. II, 377; Chem. Centr. 1864, 186. — (2) Jahresber. f. 1861, 539.

Narcotin. Einwirkung von Jodwasserstoff auf Hemipinsäure entstehende (von der Gallussäure $C_{14}H_6O_{10}$ um O_2 differirende) Säure schlagen Sie den Namen *Hypogallussäure* vor. Diese Säure bildet sich auch bei längerer Behandlung von Hemipinsäure mit Salzsäure; bei kürzerer Einwirkung tritt eine intermediäre Säure $C_{16}H_8O_8$ auf, welche weit beständiger ist als die Hypogallussäure, in langen durchsichtigen Prismen krystallisirt und sich kaum in kaltem Wasser, leichter in Alkohol und Aether löst. Sie sublimirt bei etwa 200° ohne Veränderung, schmilzt noch nicht bei 245°, wird aus der Lösung in concentrirter Schwefelsäure ohne Veränderung gefällt, färbt sich nicht mit Eisenchlorid und giebt mit salpeters. Silber einen weifsen, in der Siedehitze allmälig schwarz werdenden Niederschlag. Ihre Bildung aus Hemipinsäure erklärt sich aus der Gleichung : $C_{20}H_{10}O_{12} + HCl = C_{16}H_8O_8 + C_2O_4 + C_2H_3Cl$. Die Beständigkeit dieser Säure spricht nicht dafür, dafs sie als Methylhypogallussäure zu betrachten wäre. — *Opiansäure* wird durch Natriumamalgam und Wasser oder durch Zink und verdünnte Schwefelsäure, nach der Gleichung : $C_{20}H_{10}O_{10} + H_2 = C_{20}H_{10}O_8 + 2\,HO$ in Meconin verwandelt; Hemipinsäure bleibt unter diesen Umständen unverändert. — *Cotarnin* zersetzt sich mit wässeriger Salzsäure bei 140° in Chlormethyl und in *salzs. Cotarnaminsäure*, $C_{22}H_{13}NO_8, HCl$, nach der Gleichung $C_{24}H_{13}NO_6 + 2\,HO + 2\,HCl = C_{22}H_{12}NO_8, HCl + C_2H_3Cl$. Diese letztere krystallisirt in blafsgelben seideglänzenden Nadeln, welche durch Wasser (aber nicht durch sehr verdünnte Salzsäure) unter theilweisem Säureverlust zersetzt werden; Alkalien geben mit der Lösung einen orangefarbenen gelben Niederschlag, dessen Lösung in überschüssigem Alkali an der Luft dunkelbraun wird. Mit Salzsäure bildet sich wieder die ursprüngliche krystallinische Verbindung, die sich in Wasser mit orangegelber, in verdünnter Säure mit blafsgelber, an der Luft in Grün übergehender Farbe löst, salpeters. Silber leicht reducirt

und mit etwas verdünnter Schwefelsäure verdampft sich carmoisinroth färbt. Durch Jodwasserstoff und verdünnte Schwefelsäure wird das Cotarnin in ähnlicher Weise wie durch Salzsäure zersetzt. — Matthiessen und Foster vermuthen, dafs bei der Umwandlung von Opiansäure in Meconin durch Wasserstoff, oder in Meconin und Hemipinsäure durch Kali ein noch hypothetisches Meconinhydrat, $C_{20}H_{12}O_{10}$, entstehe, welches dann durch Abgabe von Wasser in Meconin übergehe. Die Hemipinsäure betrachten Sie als ein dimethylirtes Derivat einer zweibasischen aber vieratomigen Säure $C_{16}H_6O_{12}$, vergleichbar mit der Aethylmilchsäure.

Weins. Antimonoxyd-Strychnin, $C_{42}H_{22}N_2O_4, HSbO_2, C_8H_4O_{12}$, erhält man, nach Stenhouse (1), wie das entsprechende Chinidinsalz, durch Kochen einer Brechweinsteinlösung mit Strychnin, in zerbrechlichen, in Wasser sehr schwer löslichen Nadeln oder auch Blättchen. *Weins. Antimonoxyd-Brucin*, $C_{46}H_{26}N_2O_8, HSbO_2, C_8H_4O_{12}$, bildet, in derselben Weise dargestellt, kurze sehr spröde Krystalle. Strychnin. Brucin.

G. Tschermak (2) erkannte die monoklinometrischen Krystalle des Cocaïns als Combinationen von 0P . ∞P∞ — P . — P∞ . (P∞), mit einem schiefen Axenwinkel von 73°50′ und dem Verhältnifs der Klinodiagonale zur Orthodiagonale zur Hauptaxe = 1 : 1,186 : 1,223; 0P : — P∞ = 119°20′, 0P : (P∞) = 135°16′; — P : 0P = 113°14′. Die Krystalle sind in der Richtung der Orthodiagonale prismatisch entwickelt, meist an dieser hemimorph ausgebildet und unvollkommen nach 0P spaltbar. Cocaïn.

Nach Laneau (3) läfst sich schwefels. Atropin krystallisirt erhalten, wenn man eine Lösung von 2,89 Grm. der Base in 8 Grm. absolutem Alkohol mit einer Mischung von Schwefelsäure (0,5 Grm.) und absolutem Alkohol vor- Atropin.

(1) In der S. 448 angef. Abhandl. — (2) Wien. Acad. Ber. XLVIII (1. Abth.), 34. — (3) J. pharm. [3] XLIV, 132; Zeitschr. Chem. Pharm. 1863, 595; Vierteljahrsschr. pr. Pharm. XIII, 280.

Atropin. sichtig neutralisirt und die Lösung der freiwilligen Verdunstung überläfst. Das in perlmutterglänzenden, sternförmig gruppirten Nadeln anschiefsende Salz ist in Wasser und in Alkohol, aber nicht in Aether oder Chloroform löslich.

Nach einer vorläufigen Angabe von C. Kraut (1) zerfällt das Atropin bei der Einwirkung von Barytwasser nach der Gleichung : $C_{34}H_{23}NO_6 + 2HO = C_{18}H_8O_4 + C_{16}H_{17}NO_4$ in eine mit der Zimmtsäure isomere, *Atropasäure* genannte Säure und in eine neue Base, das *Tropin*, welche beide mit einander verbunden bleiben. Bei zwei- bis dreistündigem Erhitzen des Atropins mit heifs gesättigtem Barytwasser verschwindet ersteres vollständig, indem nur Spuren einer flüchtigen Base entstehen. Durch Kohlensäure wird aus der gebildeten Lösung der Baryt bis auf geringe Spuren gefällt und das Filtrat liefert beim Verdampfen als Hauptproduct unkrystallisirbares atropas. Tropin, aus dessen concentrirter wässeriger Lösung die Atropasäure durch Salzsäure als milchichte, bald krystallinisch werdende Trübung abgeschieden wird. Sie krystallisirt aus Weingeist in luftbeständigen monoklinometrischen Tafeln, an denen sich das Prisma ∞P, das Klinopinakoïd $(\infty P \infty)$, das Orthopinakoïd $\infty P \infty$, sowie Spuren eines Klinodomas finden, welches in oscillirender Combination mit dem Klinopinakoïd und dem Prisma eine sternförmige Zeichnung der Tafeln bildet. Aus Wasser krystallisirt sie in Nadeln von dem Geruch der Benzoësäure, die bei 105°,5 schmelzen. Das Kalksalz, $C_{18}H_7CaO_4 + 3HO$, krystallisirt sehr schön und verliert bei 115° den Wassergehalt. Das wie oben angegeben erhaltene salzs. Tropin krystallisirt beim langsamen Verdunsten in leicht in Wasser löslichen Nadeln; die durch Silberoxyd daraus abge-

(1) Ann. Ch. Pharm. CXXVIII, 280; Arch. Pharm. [2] CXVIII, 241; Vierteljahrsschr. pr. Pharm. XIII, 398; im Ausz. J. pharm. [3] XLV, 282; Bull. soc. chim. VI, 199; Chem. News IX, 230.

schiedene Base reagirt alkalisch, zieht Kohlensäure an und scheint beim Verdunsten eine Zersetzung zu erleiden. Das Platinsalz, $C_{16}H_{17}NO_4$, HCl, $PtCl_2$, ist orangeroth und krystallisirbar. Das *atropas. Tropin*, $C_{16}H_{17}NO_4$, $C_{18}H_8O_4 + 3HO$, ist unkrystallisirbar, bei gewöhnlicher Temperatur kaum flüssig, fadenziehend und in der Wärme zerfliefslich. Es bewirkt in wässeriger etwa 2 procentiger Lösung keine Pupillenerweiterung. Bei 17 stündigem Erhitzen des (mit Wasser etwas flüchtigen) Tropins mit Barytwasser wird es (jedoch nur theilweise) in nicht flüchtige Producte zersetzt. Das Atropin wird auch durch Erhitzen mit rauchender Salzsäure in eine Säure und eine Base zerlegt, deren Identität mit Atropasäure und Tropin noch festzustellen ist (1). — E. Pfeiffer (2) fand, dafs das Atropin bei einstündigem Sieden mit 6 Th. Natronhydrat und 15 Th. Wasser in eine flüchtige sauerstofffreie Base und in eine Säure gespalten wird, welche wie die Benzoësäure in rhombischen Tafeln krystallisirt, bei 98° schmilzt, bei etwa 95° erstarrt und bei 105° in weifsen Nadeln sublimirt. Aus den angestellten Analysen gehen weder für die Base noch für die Säure bestimmte Formeln hervor. Die Säure entwickelt mit zweifach-chroms. Kali und Schwefelsäure den stechenden Geruch der Benzoësäure (3). Atropin.

(1) Kraut theilt im Anschlufs an obige Versuche noch mit, dafs *Glycocoll* bei 22 stündigem Erhitzen mit concentrirtem Barytwasser auf 155° Methylamin entwickele; auch *Nicotin* (bei 170°), *Morphin* und *Cinchonin* (bei 250 bis 265°) liefern flüchtige Basen, zum Theil nur in geringer Menge. Das im Jahresber. f. 1862, 353 erwähnte Nebenproduct der Anilindarstellung zerfällt bei 190° in eine flüchtige Base und in eine Säure, deren Barytsalz krystallisirbar ist. — (2) Ann. Ch. Pharm. CXXVIII, 273; Arch. Pharm. [2] CXVIII, 234; im Ausz. J. pharm. [3] XLV, 282; Bull. soc. chim. VI, 198; Chem. News IX, 230. — (3) Bezüglich des schon von Ludwig (Jahresber. f. 1861, 535) erwähnten Verhaltens des Atropins gegen zweifach-chroms. Kali und Schwefelsäure giebt Pfeiffer weiter an, dafs sich bei der Destillation von 2 Th. Atropin mit 5 Th. zweifach-chroms. Kali, 15 Th. Schwefelsäure und 45 Th. Wasser zuerst ein nach Bittermandelöl riechendes Oel

Solanin. A. Kromayer (1) beobachtete bei der Darstellung von Solanin aus Kartoffelkeimen, dafs aus dem abgeprefsten Saft derselben durch Fällung mit Kalk nur reines, nach wiederholtem Lösen in Alkohol krystallisirendes Solanin erhalten wird, während der Auszug der Kartoffelkeime mit schwefelsäurehaltigem Wasser durch Fällen mit Kalk und Ausziehen des Niederschlags mit heifsem Alkohol eine gallertartige Masse lieferte, welche in Benzol gelöst anfangs gallertartiges Solanin, dann in Nadeln krystallisirendes (in Aether, aber nicht in Salzsäure lösliches) Solanidin in reichlicher Menge abschied. In der Mutterlauge blieb amorphes, hornartig eintrocknendes Solanin, aus welchem durch Erhitzen mit verdünnter Salzsäure noch viel Solanidin sich gewinnen liefs. Solanidin und Solanin lassen sich (aufser durch die Löslichkeit des ersteren in Aether und die Unlöslichkeit in Salzsäure) auch daran unterscheiden, dafs eine weingeistige Solaninlösung mit viel Jodwasser sich rothbraun färbt, aber klar bleibt, während in einer Solanidinlösung ein gelbbrauner Niederschlag entsteht.

Aconitin. Liégeois und Hottot (2) geben für die Darstellung des Aconitins folgende Vorschrift. Man digerirt die Wurzel von *Aconitum Napellus* einige Tage mit 85procentigem, etwas Schwefelsäure enthaltendem Alkohol, verdampft nach dem Abdestilliren des Alkohols die von aufschwimmendem grünem Oel getrennte Flüssigkeit zum Syrup, schüttelt diesen zur Entziehung von allem Oel mit etwas Aether, und vermischt dann die wässerige Lösung mit Magnesia. Das abgeschiedene Aconitin wird nun

und dann gewöhnliche, bei 120° schmelzende Benzoësäure ($^1/_4$ des Atropins betragend) entwickele. Der Stickstoff des Atropins bleibe als Ammoniak im Rückstand (vgl. auch Niemann im Jahresber. f. 1860, 367). — (1) Arch. Pharm. [2] CXVI, 114; Chem. Centr. 1863, 1054. — (2) J. pharm. [3] XLIV, 130; Chem. News VIII, 200; Zeitschr. Chem. Pharm. 1863, 593; Vierteljahrsschr. pr. Pharm. XIII, 273; Chem. Centr. 1864, 558.

durch wiederholtes Behandeln mit Aether gelöst, letzterer verdampft, die unreine Base in verdünnter Schwefelsäure aufgenommen und nach der Entfärbung mit Thierkohle heifs mit Ammoniak gefällt. Durch nochmaliges Lösen zuerst in Aether, dann in verdünnter Schwefelsäure und vorsichtige Fällung mit Ammoniak (unter Beseitigung des zuerst entstehenden, etwas gefärbten Niederschlags) erhält man das reine, 25 pC. Wasser enthaltende Aconitin. Es schmilzt bei 85° und wird dabei wasserfrei; es löst sich kaum in Wasser, aber sehr leicht in Alkohol, Aether, Benzol und Chloroform. — Nach einem etwas abweichenden, von Hottot (1) später beschriebenen Verfahren sollen 10 Kilogrm. der Wurzel 4 bis 6 Grm. Aconitin liefern. Der vom Weingeist durch Destillation befreite Auszug soll danach mit gelöschtem Kalk (?) geschüttelt und das mit Schwefelsäure gefällte und verdampfte Filtrat (nach der Entfernung des aufschwimmenden Fetts) in der Siedehitze mit Ammoniak behandelt werden, wo die durch Lösen in absolutem Aether und nochmaliges Fällen mit Ammoniak aus dem schwefels. Salz zu reinigende Base niederfalle. Aconitin.

Ausgehend von der für das Hydroberberin (S. 453) gefundenen, mit den bisherigen Formeln des Berberins nicht in Einklang zu bringenden Zusammensetzung, haben H. Hlasiwetz und H. v. Gilm (2) aus den Analysen Fleitmann's und Henry's für das Berberin dieselbe Formel berechnet, welche schon von Perrins (3) aufgestellt worden ist. Für die bis jetzt analysirten Ver- Berberin.

(1) J. pharm. [3] XLV, 304; Russ. Zeitschr. Pharm. II, 506. — (2) In der S. 452 angef. Abhandl. G. C. Wittstein (Vierteljahrsschr. pr. Pharm. XIII, 268) bemerkt bezüglich von Buchner jun. (N. Rep. f. Pharm. XII, 557; J. pr. Chem. XCII, 104) erhobener Prioritätsansprüche, dafs das Berberin als Xanthopicrit von Chevallier und Pelletan entdeckt worden sei, wie auch Perrins angiebt. Buchner sen. habe diesen besser als *Xanthopikrin* zu bezeichnenden Körper erst 9 Jahre später in der Berberis aufgefunden. — (3) Jahresber. f. 1862, 379.

Berberin. bindungen dieser Base ergeben sich danach folgende Formeln :

Berberin	$C_{40}H_{17}NO_8 + 2\,HO$ (Fl.) $C_{40}H_{17}NO_8 + HO$ (H.)
Salzs. Berberin	$C_{40}H_{17}NO_8, HCl + HO$ (Fl.)
Berberin-Platinchlorid	$C_{40}H_{17}NO_8, HCl, PtCl_2$ (Fl., H., P.)
Berberin-Goldchlorid	$C_{40}H_{17}NO_8, HCl, AuCl_3$ (P.)
Bromwasserstoffs. Berberin . .	$C_{40}H_{17}NO_8, HBr$ (P.)
Jodwasserstoffs. Berberin . . .	$C_{40}H_{17}NO_8, HJ$ (H., P.)
Jodwasserstoffs. Bijodberberin .	$C_{40}H_{17}NO_8J_2, HJ$ (P.)
Salpeters. Berberin	$C_{40}H_{17}NO_8, NHO_6$ (Fl., H., P.)
Chlors. Berberin	$C_{40}H_{17}NO_8, ClHO_6$ (Fl.)
Schwefels. Berberin	$C_{40}H_{17}NO_8, S_2H_2O_8$ (Fl.)
Unterschwefligs. Berberin-Silberoxyd	$C_{40}H_{17}NO_8, HO, S_2O_2 + AgO, S_2O_2$ (P.)
Chroms. Berberin	$C_{40}H_{17}NO_8, Cr_2O_6$ (Fl.) $C_{40}H_{17}NO_8, Cr_2O_6, HO$ (P.)
Blaus. Berberin	$C_{40}H_{17}NO_8, C_2NH, HO$ (H.)
Blaus. Nitroberberin	$C_{40}H_{16}(NO_4)NO_8, C_2NH$ (H.)
Schwefelblaus. Berberin . . .	$2(C_{40}H_{17}NO_8, C_2NHS_2) + 3\,HO$ (H.)
Oxals. Berberin	$C_{40}H_{17}NO_8, C_4H_2O_8 + HO$ (H.)
Bernsteins. Berberin	$C_{40}H_{17}NO_8, C_8H_6O_8 + HO$ (H.)
Weins. Berberin	$C_{40}H_{17}NO_8, C_8H_6O_{12} + HO$ (H.)
Pikrins. Berberin	$C_{40}H_{17}NO_8, C_{12}H_2(NO_4)_3O_2$ (H.)
Jodwasserstoffs. Aethylberberin .	$C_{40}H_{16}(C_4H_5)NO_8, HJ$ (H.)

Weins. Antimonoxyd-Berberin, $C_{40}H_{17}NO_8, HSbO_2, C_8H_4O_{12}$, krystallisirt nach Stenhouse (1) wawellitähnlich, ist sehr schwer löslich in kaltem Wasser und läfst sich aus Weingeist ohne Zersetzung umkrystallisiren.

Hydroberberin. H. Hlasiwetz und H. v. Gilm (2) haben das Nähere über die schon im Jahresber. f. 1862, 381 erwähnte, aus Berberin entstehende Base mitgetheilt. Zu ihrer Darstellung werden 6 Th. Berberin, 100 Th. Wasser, 10 Th. rectificirte Schwefelsäure und 20 Th. Eisessig mit granulirtem Zink und einigen Stücken Platinblech in einem geräumigen Kolben mit aufrechtstehendem Kühler zum Sieden

(1) In der S. 448 angef. Abhandl. — (2) Ann. Ch. Pharm., Suppl. II, 191; Zeitschr. Chem. Pharm. 1863, 330; Chem. Centr. 1863, 877; Bull. soc. chim. V, 426.

erhitzt, bis nach 1 bis 2 Stunden die anfangs dunkel goldbraune Lösung licht weingelb geworden ist. Das, wenn nöthig, mit einigen Tropfen verdünnter Schwefelsäure versetzte Filtrat wird mit einem Ueberschufs von Ammoniak gefällt und der gut ausgewaschene und getrocknete Niederschlag wiederholt mit Alkohol ausgekocht, wo die Base beim Stehen und Verdunsten auskrystallisirt. Oder man vermischt zweckmäfsiger die von der Behandlung mit Zink und Säure erhaltene Flüssigkeit mit einem Ueberschufs gesättigter Kochsalzlösung und zersetzt das niederfallende sehr schwerlösliche salzs. Salz der Base, nach seiner Auflösung in heifsem Alkohol, mit alkoholischem Ammoniak. Die ausgeschiedene Base wird durch wiederholtes Umkrystallisiren aus Alkohol (ohne Zusatz von Kohle) gereinigt. Auch durch Behandlung einer siedenden Berberinlösung mit Natriumamalgam entsteht die neue Base, jedoch neben färbenden, schwer zu entfernenden Substanzen. Ihre durch die Formel $C_{40}H_{21}NO_8$ ausgedrückte Zusammensetzung differirt von der des Berberins um 4 At. Wasserstoff, wefshalb sie *Hydroberberin* genannt wurde. Dasselbe krystallisirt aus Alkohol (weniger leicht aus Schwefelkohlenstoff oder Chloroform) in farblosen oder gelblichen, monoklinometrischen, körnigen oder nadelförmigen Krystallen, welche sich an der Luft dunkler färben. Die hellgrüne Lösung in concentrirter Schwefelsäure färbt sich mit Chromsäure rothbraun. Aus den meist gut krystallisirten Salzen wird die Base durch Kali oder Ammoniak in weifsen käsigen, in Wasser unlöslichen, beim Kochen damit pflasterartig werdenden Flocken gefällt. *Salzs. Hydroberberin*, $C_{40}H_{21}NO_8$, HCl, entsteht als weifses Pulver beim Zusammenbringen der Base mit salzs. Gas und krystallisirt dann aus viel heifsem Wasser in Blättchen. Die Lösung der Base in warmer verdünnter Salzsäure erstarrt beim Erkalten zu einer nach und nach krystallinisch werdenden Gallerte; vermischt man die Lösung in salzsäurehaltigem Alkohol mit Wasser bis zur Trübung, so setzt sich das

Hydroberberin.

Hydroberberin.

Salz aus dem heifsen Filtrat in kleinen monoklinometrischen Tafeln oder in Warzen ab; eine Lösung des schwefels. Salzes giebt mit Kochsalz einen weifsen krystallinischen Niederschlag. Das Platindoppelsalz, $C_{40}H_{21}NO_8$, HCl, $PtCl_2$, ist ein in Wasser und Alkohol schwer löslicher, körnig-krystallinischer Niederschlag. *Jodwasserstoffs. Hydroberberin*, $C_{40}H_{21}NO_8$, HJ, entsteht beim Vermischen des schwefels. Salzes mit Jodkalium als weifser krystallinischer Niederschlag oder aus verdünnten heifsen Lösungen als körnig oder drusig verwachsene Krystalle. Das bromwasserstoffs. Salz ist ganz ähnlich. *Salpeters. Hydroberberin*, $C_{40}H_{21}NO_8$, NHO_6, ist sehr schwer löslich und schlägt sich beim Vermischen des schwefels. Salzes mit salpeters. Natron in heifser, sehr verdünnter Lösung in irisirenden Blättchen nieder. *Schwefels. Hydroberberin*: Die Lösung von überschüssiger Base in ganz verdünnter Schwefelsäure erstarrt zu einer büschel- und drusenförmigen, in Wasser leicht löslichen Krystallmasse, deren Zusammensetzung nur annähernd der Formel $2\,C_{40}H_{21}NO_8$, $S_2H_2O_8$ (bei 100°) entspricht. Das Salz enthält Wasser und wahrscheinlich etwas saures Salz. Bei einem kleinen Ueberschufs an Säure entstehen durch freiwilliges Verdunsten grofse Rhomboëder des Salzes $4\,C_{40}H_{21}NO_8$, $3\,S_2H_2O_8 + 8\,HO$; dasselbe verwittert leicht, färbt sich beim Erhitzen dunkel, wird nach dem Schmelzen fast unlöslich in Wasser und läfst sich nicht ohne Zersetzung umkrystallisiren, sofern aus der Lösung das erst-erwähnte Salz anschiefst. Ein saures Salz von der Formel $C_{40}H_{21}NO_8$, $S_2H_2O_8$, scheidet sich aus einer Lösung eines der vorigen Salze auf Zusatz von überschüssiger Schwefelsäure als milchichte Trübung oder harzige Masse aus, welche nach einiger Zeit krystallinisch wird. Es läfst sich nur aus absolutem Alkohol umkrystallisiren. *Jodwasserstoffs. Aethylhydroberberin*, $C_{40}H_{20}(C_4H_5)NO_8$, HJ + 4 HO, erhält man durch mehrstündiges Erhitzen von Hydroberberin mit Jodäthyl auf 100° und Krystallisation der gebildeten Masse aus Alkohol, in lichtgelben, büschelförmig ver-

wachsenen rhombischen Prismen. Die Mutterlauge enthält noch eine zweite in dunklen viereckigen Blättchen krystallisirbare Verbindung. Das phosphors. Salz des Hydroberberins krystallisirt in wohlausgebildeten rhombischen Tafeln, das essigs. Salz in Tafeln und Säulen des monoklinometrischen Systems; das oxals. Salz in kleinen rhombischen Tafeln, das weins. Salz in warzenförmig vereinigten Nadeln. — Das Hydroberberin läfst sich (in gleicher Weise wie Harmalin in Harmin) wieder rückwärts in Berberin verwandeln. Eine warme Lösung des Hydroberberins in einem Gemisch gleicher Vol. Salzsäure und Alkohol färbt sich auf tropfenweisen Zusatz von mit Alkohol verdünnter Salpetersäure allmälig wie eine Berberinlösung, es entwickeln sich rothe Dämpfe und beim Erkalten krystallisirt salzs. Berberin in gelben Nadeln heraus. Behandelt man eine Lösung von Hydroberberin in Schwefelkohlenstoff mit Brom, so entsteht eine gelbe harzige Masse, aus deren heifser wässeriger Lösung bromwasserstoffs. Berberin, $C_{40}H_{17}NO_8$, HBr, anschiefst. Hydroberberin.

F. Mahla (1) hat die nach Durand und Perrins (2) neben Berberin in der Wurzel von *Hydrastis canadensis* enthaltene neue Base, das *Hydrastin*, näher untersucht. Zu seiner Darstellung vermischt man die Flüssigkeit, aus welcher das Berberin durch Salzsäure abgeschieden wurde, mit etwas überschüssigem Ammoniak und krystallisirt den abgeprefsten Niederschlag wiederholt aus starkem Alkohol um. Das Hydrastin krystallisirt in glänzenden, weifsen, geraden Prismen. Es ist geschmacklos, aber die Salze schmecken bitter, brennend und scharf. Es schmilzt bei 135°, zersetzt sich in höherer Temperatur, löst sich in Alkohol und Aether, aber nicht in Wasser und färbt sich mit zweifach-chroms. Kali und Schwefelsäure dunkelbraun. Hydrastin.

(1) Sill. Am. J. [2] XXXVI, 57; im Ausz. J. pr. Chem. XCI, 248; Zeitschr. Chem. Pharm. 1864, 287; Chem. Centr. 1863, 725; Bull. soc. chim. VI, 469; J. pharm. [3] XLV, 108. — (2) Jahresber. f. 1862, 381.

Die Zusammensetzung der Base entspricht der Formel $C_{44}H_{24}NO_{12}$ (wahrscheinlicher $C_{44}H_{23}NO_{12}$); das Platinsalz ist $C_{44}H_{24}NO_{12}$, HCl, $PtCl_2$; das salzs. Salz $C_{44}H_{24}NO_{12}$, HCl. Die Lösung des letzteren wird durch Ammoniak und Kali weifs gefällt, unlöslich im Ueberschufs; Blutlaugensalz und Jodkalium geben ebenfalls weifse, jodhaltiges Jodkalium zimmtbraune und chroms. Kali gelbliche Niederschläge.

Lycin. A. Husemann und W. Marmé (1) haben in dem gemeinen Teufelszwirn (*Lycium barbarum* L.) eine eigenthümliche, in Wasser sehr leicht lösliche Base, das *Lycin*, aufgefunden. Zur Darstellung desselben fällt man die durch wiederholtes Auskochen der Blätter (die Stengel geben eine weit geringere Ausbeute) mit Wasser erhaltenen Auszüge mit Bleiessig und verdampft das mit Schwefelwasserstoff vom Blei befreite und mit kohlens. Natron neutralisirte Filtrat auf ein Drittel des ursprünglichen Volums. Die sehr stark mit Schwefelsäure angesäuerte Flüssigkeit wird nun mit phosphormolybdäns. Natron (2) oder auch mit einer auf 30 Aeq. wolframs. Natron 1 Aeq. phosphors. Natron enthaltenden Lösung ausgefällt. Der hellgelbe, mit schwefelsäurehaltigem Wasser ausgewaschene Niederschlag wird noch feucht mit kohlens. Baryt gemengt, im Wasserbad eingetrocknet und mit siedendem Weingeist erschöpft. Die Auszüge hinterlassen nach dem Verdunsten des Alkohols einen syrupartigen Rückstand, welcher an verdünnte Salzsäure die Base abgiebt, während ein harzartiger Körper ungelöst bleibt. Das stark sauer reagirende salzs. Salz ist leichtlöslich in Wasser und Weingeist, schwerlöslich in absolutem Alkohol, kaum löslich in Aether und krystallisirt aus Weingeist in blendend

(1) Ann. Ch. Pharm., Suppl. II, 383; im Ausz. Bull. soc. chim. VI, 385. — (2) Erhalten durch Auflösen von 30 Aeq. Molybdänsäure in Natronlauge und Zusatz von 1 Aeq. in Wasser gelöstem phosphors. Natron.

weifsen, bis ½ Zoll langen rhombischen Prismen, aus Wasser in farrnkrautartig verzweigten Krystallaggregaten. Die daraus durch Behandlung mit kohlens. Baryt und Weingeist erhaltene freie Base ist eine weifse, strahlig krystallinische, scharf und nicht bitter schmeckende, an der Luft zerfliefsende Masse, die sich leicht in Alkohol, kaum in Aether löst und beim Erhitzen unter Zersetzung schmilzt. Die meisten Salze sind krystallisirbar und in Wasser leicht löslich, zum Theil zerfliefslich.

Nach E. Reichardt (1) enthalten das Kraut und die Samen von *Mercurialis annua* eine neue flüchtige Base, das *Mercurialin*. Man erhält dasselbe durch Destillation der Pflanze mit überschüssigem Kalk, Auffangen des Destillats in verdünnter Schwefelsäure, wiederholte kalte Behandlung der zur Trockne verdampften schwefels. Salze mit absolutem Alkohol, Verdampfen der Lösung und Destillation des Rückstandes mit ätzendem Kali. Das so gewonnene Mercurialin ist nach der Rectification über Chlorcalcium im Wasserstoffstrom eine wasserhelle ölige, in Wasser sehr leicht lösliche Flüssigkeit von penetrantem narcotischem Geruch, stark alkalischer Reaction und giftiger Wirkung. Es fängt bei 140⁰ an zu sieden, wird an der Luft harzartig, bildet mit Säuren Salze und verwandelt sich im Kohlensäurestrom destillirt in kohlens. Salz, welches wie das Chlorid in Alkohol leicht löslich ist. Das Platinsalz bildet sehr langsam entstehende perlmutterglänzende Blättchen. Das oxals. Salz ist leicht in Wasser, schwer in Alkohol löslich. Mercurialin.

---

(1) Chem. Centr. 1863, 65; Zeitschr. Chem. Pharm. 1863, 150.

Alkohole und dahin Gehöriges. Bildung zusammengesetzter Aether.

M. Berthelot und L. Péan de Saint-Gilles haben Ihre Untersuchungen über Bildung und Zerlegung zusammengesetzter neutraler Aether zum Abschlufs gebracht. In Ihrer früheren auf diesen Gegenstand bezüglichen Abhandlung (1) hatten Sie die angewandten Untersuchungsmethoden dargelegt und das Verhalten der Alkohole zu Säuren insbesondere für den Fall der Einwirkung äquivalenter Mengen, sowie den Einflufs der Temperatur, des Drucks, des gasförmigen oder flüssigen Zustandes und der Dauer des Contactes auf die Bildung der zusammengesetzten Aether erörtert. In dem jetzt vorliegenden Theil Ihrer Arbeit besprechen Sie eingehend die Verbindungsgrenze zwischen verschiedenen Säuren und Alkoholen (2), die Aenderungen derselben durch Ueberschufs von Säure, Alkohol, neutralem Aether oder Wasser (3), die Wirkung der Säuren auf sehr verdünnte Alkohole (4), und den Erfolg der gleichzeitigen Einwirkung mehrerer Säuren auf mehrere Alkohole (5); Sie resumiren die Gesetzmäfsigkeiten, welche sich aus Ihren Versuchen ergeben, und die Gesichtspunkte, welche sich daraus für Affinitätswirkungen ableiten lassen. Indem wir nachstehend die wesentlichen allgemeinen Ergebnisse dieser wichtigen Untersuchung anführen, müssen wir bezüglich der zahlreichen, Alkohole und Säuren aus den verschiedenen Gruppen umfassenden Versuchsreihen auf die untenstehende Literatur

(1) Jahresber. f. 1861, 591; f. 1862, 386. — (2) Instit. 1863, 65, 77; Bull. soc. chim. V, 182; theilweise Compt. rend. LVI, 393; J. pr. Chem. LXXXIX, 344. — (3) Compt. rend. LVI, 648; Instit. 1863, 107, 113; Bull. soc. chim. VI, 336; J. pr. Chem. LXXXIX, 344. — (4) Compt. rend. LVI, 1131; Bull. soc. chim. VI, 338; J. pr. Chem. XCI, 93. — (5) Compt. rend. LVI, 1168; Bull. soc. chim. VI, 338; J. pr. Chem. XCI, 93. Die unter 4 und 5 aufgeführten Mittheilungen sind von Berthelot allein verfafst. Die vollständige und ausführlichere Abhandlung findet sich Ann. ch. phys. [3] LXVIII, 225; ein Resumé der Resultate in J. pharm. [3] XLIV, 199 und auszugsweise in Chem. News IX, 301.

Bildung zusammengesetzter Aether.

verweisen. — Die Grenze der Verbindung oder Zersetzung ist in einer aus Säurehydrat, Alkohol, zusammengesetztem Aether und Wasser bestehenden homogenen Mischung dann erreicht, wenn die ätherbildende Verwandtschaft der Säure zum Alkohol und die ätherzersetzende Verwandtschaft des Wassers sich das Gleichgewicht halten.. Die Existenz einer solchen Grenze stellten Berthelot und Péan de Saint-Gilles fest, indem Sie einerseits Alkohol und Säurehydrat, andererseits den entsprechenden zusammengesetzten Aether und eine äquivalente Menge von Wasser (so dafs die Mischung in ihrer Zusammensetzung der vorhergehenden genau entsprach) während verschiedener Zeitdauer und bei verschiedenen Temperaturen auf einander einwirken liefsen. Waren im ersten Falle zwei Drittheile der ganzen Menge der Säure in Verbindung getreten, so hatte sich im zweiten ein Drittheil des neutralen Aethers in Säurehydrat und Alkohol umgesetzt. Dafs dieser Grenzwerth, über dessen Berechnung nach der früher gegebenen Formel weitere Mittheilungen gemacht sind, von der besonderen Natur des Alkohols und der Säure wenigstens nahezu unabhängig und wesentlich durch das Aequivalentverhältnifs der Bestandtheile der Mischung bedingt ist, hatten die genannten Forscher in Ihrer ersten Abhandlung für einige Systeme nachgewiesen; jetzt haben Sie diesen Satz ganz allgemein nicht nur für ein- und mehrsäurige Alkohole gegenüber ein- und mehrbasischen Säuren, wenn dieselben ohne Zusatz von Wasser auf einander wirken, sondern auch für die verschiedensten Mischungen, mochten dieselben einen Ueberschufs von Säure oder von Alkohol, von Wasser oder zusammengesetztem Aether enthalten, bestätigt gefunden. Sie geben jedoch zugleich bestimmter an, dafs die Individualität des Alkohols und der Säure, wenigstens der einatomigen, allerdings einen geringen Einflufs übe, insofern metamere Mischungen (Amylalkohol und Essigsäure; Aethylalkohol und Baldriansäure) constant etwas

Bildung zusammengesetzter Aether.

verschiedene Grenzwerthe ergaben; bei mehratomigen Alkoholen und Säuren wurden solche Abweichungen nicht beobachtet. Sie constatirten ferner den bemerkenswerthen Unterschied im Verhalten mehrbasischer Säuren und mehrsäuriger Alkohole, dafs ein Molecül einer zweibasischen Säure dieselbe Menge Alkohol ätherificirt wie zwei Molecüle einer einbasischen, und ein Molecül einer dreibasischen dieselbe Menge wie drei Molecüle einer einbasischen, während ein Molecül eines zwei- oder dreisäurigen Alkohols, wenigstens dann, wenn kein erheblicher Ueberschufs von Säure zugegen ist, nur eben so viel Säure bindet wie ein Molecül eines einsäurigen Alkohols. Sie sehen den Grund dieses verschiedenen Verhaltens, aus welchem Sie zugleich schliefsen, dafs Säure und Alkohol bei der Aetherificirung nicht ganz analoge Function haben, darin, dafs eine mehrbasische Säure mit einer einsäurigen Base nur *eine* neutrale Verbindung bildet, während die verschiedenen Verbindungen, die aus einem mehrsäurigen Alkohol und einer einbasischen Säure entstehen können (Mono-, Di-, Triacetin; einfach- und zweifach-essigs. Glycol) sämmtlich keine sauren Eigenschaften haben. — Wenn überschüssiger Alkohol auf ein Molecül Säure reagirt, so steigt die Menge des gebildeten zusammengesetzten Aethers regelmäfsig (nicht sprungweise) mit der Zunahme des Alkohols und neigt zur vollständigen Bindung der Säure hin; diejenige Menge der Säure, welche bei Gegenwart von überschüssigem Alkohol nicht in Verbindung tritt, ist der Gesammtmenge des letzteren nahezu umgekehrt und der Gesammtmenge der Säure direct proportional. Ein- und mehrsäurige Alkohole verhalten sich auch in diesem Falle einer und derselben einbasischen Säure gegenüber nahezu gleich. Es ergaben sich z. B. bei der Einwirkung von n Molecülen Alkohol auf ein Molecül verschiedener Säuren für den in Verbindung getretenen procentischen Antheil der letzteren folgende Werthe :

Bildung zusammengesetzter Aether.

Methyl-alkohol	Säure	Aethyl-alkohol	Säure	Amyl-alkohol	Säure	Glycerin	Säure
n = 1	67,5	n = 1	66,5	n = 1	68,2	n = 1	68,7
1,5	75,9	1,5	77,9	—	—	1,5	72,0
2	84,0	2	82,8	2	86,9	—	—
—	—	3	88,2	3	89,4	—	—
—	—	—	—	—	—	6,1	89,8
19	95,0	—	—	—	—	—	—
500	100,0*)	—	—	—	—	—	—

*) Die Mischung röthete Lackmus nicht mehr.

In analoger Weise steigt der Antheil eines Alkohols, welcher unter dem Einfluſs überschüssiger ein- oder mehrbasischer Säuren ätherificirt wird, mit dem Betrag dieses Ueberschusses, und scheint, wenn mehr als zwei Molecüle Säure auf ein Molecül Alkohol einwirken, der Gesammtmenge der Säure direct proportional zu sein. Spuren von Alkohol werden durch überschüssige Säure eben so annähernd vollständig gebunden, als Spuren von Säuren durch Alkohol. Mehrsäurige Alkohole scheinen übrigens bei Ueberschuſs von Säure eine ihrer Atomigkeit entsprechende gröſsere Menge derselben zu binden. — Die Aetherbildung wird sowohl durch Zusatz des neutralen Aethers als durch Zusatz von Wasser verringert. Sofern aber zusammengesetzte Aether selbst durch groſse Mengen von Wasser nicht vollständig zerlegt werden können, wird auch die Bildung derselben durch groſse Mengen von Wasser nicht vollständig aufgehoben; sie sinkt auf ein Minimum, wenn Säure und Alkohol zu gleichen Aequivalenten vorhanden sind, sie wird gesteigert durch Ueberschuſs von Alkohol und mehr noch durch überschüssige Säure. In Mischungen, welche auf ein Molecül Alkohol acht Molecüle Wasser (H_2O_2) enthalten, ist bei Ueberschuſs von Alkohol die Menge des gebildeten Aethers der vorhandenen Säure annähernd proportional; eine fast genaue Proportionalität findet in so verdünnten Mischungen statt, wie sie gegohrenen Flüssigkeiten entsprechen (23 bis 48 Molecüle Wasser gegen 1 Molecül Alkohol). — Bei gleichzeitiger Ein-

Bildung zusammengesetzter Aether.

wirkung mehrerer Alkohole auf eine Säure oder mehrerer Säuren auf einen Alkohol, oder endlich mehrerer ein- und mehrsäuriger Alkohole auf verschiedene ein- und mehrbasische Säuren ist die Summe der gebildeten zusammengesetzten Aether derjenigen äquivalent, welche die entsprechende Menge eines einzigen Alkohols mit einer einzigen Säure liefert. — Die Erscheinungen bei der Einwirkung des Wassers auf zusammengesetzte neutrale Aether sind denjenigen reciprok, welche bei der Bildung derselben beobachtet werden. Eine Spur von Wasser zerlegt eine nahezu äquivalente Menge von Aether in Säure und Alkohol; mit der Zunahme des Wassergehaltes der Mischung steigt auch die Zersetzung des Aethers regelmäfsig, sie wird eine fast vollständige, wenn nur Spuren von Aether vorhanden sind. — Berthelot und Péan de Saint-Gilles heben schliefslich die Gesichtspunkte hervor, welche sich für die Verwandtschaftslehre aus Ihrer Untersuchung ergeben. Sie erinnern daran, dafs Berthollet's Ansicht, wonach mechanische Ursachen (Cohäsion, Expansion) die Bildung oder Zersetzung von Verbindungen veranlassen, keinen Aufschlufs über die Vorgänge in homogenen und während der Reaction homogen bleibenden Mischungen giebt und dafs auch Bunsen's wichtige Resultate (1) nur als Normen für besondere exceptionelle Fälle zu betrachten sind. Ihre Untersuchungen haben einerseits dargethan, dafs zwischen den vier Componenten der homogenen Mischung ein je nach dem Verhältnifs der ersteren wechselnder Gleichgewichtszustand eintritt, und dafs mit der Zunahme eines Bestandtheils die entsprechende Reaction steigt und die entgegengesetzte sinkt; andererseits liefern dieselben den Beweis, dafs besondere individuelle Affinitäten bei der Aetherificirung nicht oder nur in untergeordnetem Grade wirksam sind. Und dieser Um-

(1) Jahresber. f. 1853, 306; vgl. auch Jahresber. f. 1852, 296; f. 1853, 308 ff.; f. 1854, 281 ff.

stand reiht den Vorgang bei der Bildung zusammengesetzter neutraler Aether den Verwandtschaftsäufserungen zwischen Basen und Säuren an, obschon der Einflufs der Zeit und die Intervention des Wassers für denselben eigenthümliche und characteristische Erscheinungen sind.

Diagnose der Alkohole.

Zur Diagnose eines Alkohols (zur Bestimmung seines Moleculargewichts und seiner Atomigkeit) benutzt Berthelot (1) eine bei den vorstehend erwähnten Untersuchungen über die Bildung der Aether gemachte Beobachtung. Verschiedene Alkohole verbinden sich mit Säuren nach annähernd bestimmten, vorzugsweise von den Moleculargewichten (Aequivalenten) abhängigen Verhältnissen. Läfst man z. B. gleiche Molecüle einer Säure und eines (einatomigen oder polyatomigen) Alkohols auf einander einwirken, so werden im Allgemeinen nur 65 bis 70 pC. der Säure neutralisirt. Handelt es sich um Ermittelung des Molecüls eines Alkohols, so genügt es, auf 1 Molecül Säure verschiedene Gewichte dieses Alkohols einwirken zu lassen, wo dann dasjenige Gewicht des letzteren, bei welchem 65 bis 70 pC. der Säure neutralisirt werden, annähernd dem Moleculargewicht des Alkohols entspricht. Nur bei solchen Alkoholen, welche bei ihrer Verbindung mit Säuren in neue wasserärmere oder wasserreichere Körper umgewandelt werden (wie bei Mannit $C_{12}H_{14}O_{12}$, der in Mannitan, $C_{12}H_{12}O_{10}$, und bei Glucose, die in Glucosan, $C_{12}H_{10}O_{10}$ übergeht), läfst sich das Verfahren nicht anwenden.

Berthelot (2) hat ferner eine Anzahl Körper geprüft, ob sie durch Erhitzen mit 1 Aeq. einer Säure (Es-

(1) Ann. ch. phys. [3] LXVIII, 360; Compt. rend. LVI, 870; Instit. 1863, 148; J. pharm. [3] XLIV, 67; N. Arch. ph. nat. XVII, 247; Bull. soc. chim. V, 466; Zeitschr. Chem. Pharm. 1863, 326; J. pr. Chem. LXXXIX, 443; Chem. Centr. 1863, 732; Chem. News VIII, 75. — (2) Ann. ch. phys. [3] LXVIII, 364; Compt. rend. LVI, 841; Instit. 1863, 142; Bull. soc. chim. V, 466; Zeitschr. Chem. Pharm. 1863, 312; J. pr. Chem. XC, 48; Chem. Centr. 1863, 665.

Diagnose der Alkohole. sigsäure, in einem Fall auch Benzoësäure) einen Theil derselben neutralisiren, wie wirkliche Alkohole. *Aceton*, $C_6H_6O_2$, bildet bei 118stündigem Erhitzen mit Essigsäure auf 180° keine ätherartige Verbindung; die Säuremenge bleibt dieselbe. Mit Aldehyd, $C_4H_4O_2$, nimmt die Säure in Folge einer Zersetzung (vgl. S. 326) zu. *Campholsäurealdehyd* (Campher), so wie *Terpin*, $C_{20}H_{20}O_4 + 2HO$, bilden keine ätherartige Verbindung; mit gewöhnlichem *Aether* entstand (in Folge eines geringen Gehalts an Alkohol) etwas Essigäther. *Saligenin*, $C_{14}H_8O_4$, neutralisirt, wie ein Alkohol, einen kleinen Theil (7 pC.) der Säure bei 40stündigem Erhitzen auf 80°. *Salicin*, $C_{26}H_{18}O_{14}$, neutralisirt unter denselben Umständen 14 pC. Säure. Auch *Phenol*, $C_{12}H_6O_2$, und *Thymol*, $C_{20}H_{14}O_2$, bringen beim Erhitzen mit der Säure auf 150° einen Theil der letzteren (8 bis 9 pC. Essigsäure, 26,7 pC. Benzoësäure) zum Verschwinden, woraus folgt, dafs beide in der That den alkoholartigen Körpern sich anschliefsen.

Erkennung der Reinheit der Alkohole. Zur Erkennung der Reinheit der Alkohole und der Aether giebt Berthelot (1) die nachstehenden Verfahrungsweisen an. Da ein zusammengesetzter Aether, wenn er rein ist, bei seiner Zersetzung mit einem Alkali genau 1 Aeq. des letzteren sättigt, so läfst sich mittelst einer titrirten Barytlösung nicht blofs die Reinheit des zusammengesetzten Aethers erkennen, sondern man kann damit auch sehr kleine Mengen der letzteren in einem Alkohol oder in einem einfachen Aether nachweisen. Man erhitzt zu diesem Zweck 10 CC. der titrirten Barytlösung mit einem bekannten Gewicht des zu prüfenden Körpers 100 Stunden lang auf 100°, wo sich der Gehalt der Barytlösung nicht

(1) Ann. ch. phys. [3] LXVIII, 362; Compt. rend. LVI, 871; Instit. 1863, 143; J. pharm. [3] XLIV, 70; Bull. soc. chim. V, 459; Chem. News VII, 279; Dingl. pol. J. CLXVIII, 459; Zeitschr. Chem. Pharm. 1863, 328; J. pr. Chem. LXXXIX, 444; Chem. Centr. 1863, 781; Vierteljahrsschr. pr. Pharm. XIII, 95.

ändert, wenn der Alkohol rein war. Im Amylalkohol sowie im gewöhnlichen Aether findet man so fast stets einen kleinen Gehalt an zusammengesetzten Aethern und das auf gewöhnliche Weise bereitete Glycol enthält bisweilen eine beträchtliche Menge (bis 40 pC.) einfach-essigs. Glycol. Zur Erkennung (nicht Bestimmung) eines neutralen Aethers in einem Alkohol genügt es, den letzteren mit 2 Vol. Wasser 20 Stunden auf 150° zu erhitzen, wo der neutrale Aether gröſstentheils in freie Säure verwandelt wird. Die Gegenwart freier Säure in einem Alkohol oder Aether ist mittelst Baryt leicht zu bestimmen, wenn der Aether durch die Base nicht zu rasch zersetzt wird, wie z. B. die Aether der Ameisensäure. Den Wassergehalt eines neutralen Aethers erkennt man durch 20- bis 30stündiges Erhitzen des letzteren auf 150°, wo eine dem Wassergehalt fast äquivalente Menge des Aethers in Säure und Alkohol zerfällt. Sehr sorgfältig getrockneter Essigäther enthält fast stets noch 1 pC. Wasser. In einem Alkohol lieſse sich eine kleine Wassermenge durch Erhitzen mit einem ganz reinen zusammengesetzten Aether auf 150° nachweisen; das Gemenge darf keine saure Reaction annehmen. In einem neutralen und wasserfreien Aether könnte endlich ein Gehalt an Alkohol daran erkannt werden, daſs beim Erhitzen desselben mit einem bekannten Gewicht reiner Essigsäure der Titer der letzteren sich verringert.

Erkennung der Reinheit der Alkohole.

Eigenschaften von Alkoholen verschiedenen Ursprungs.

Berthelot (1) hat nachgewiesen, daſs zwischen dem gewöhnlichen Alkohol und dem aus ölbildendem Gas dargestellten kein Unterschied besteht, weder in den physikalischen noch in den chemischen Eigenschaften, noch in den Eigenschaften ihrer Aether. Der äthylschwefels. Baryt besitzt genau dieselbe Krystallform, gleichgültig wie der

(1) Compt. rend. LVII, 797; Instit. 1863, 374; im Ausz. Ann. Ch. Pharm. CXXIX, 126; Zeitschr. Chem. Pharm. 1864, 87; Chem. Centr. 1864, 273; Chem. News VIII, 293; Bull. soc. chim. VI, 362.

dazu verwendete Alkohol gewonnen war. Auch die Oxydationsproducte durch Chromsäure (Aldehyd und Essigsäure) sind identisch. — Der aus Propylengas dargestellte Propylalkohol verhält sich dagegen bei der Einwirkung von Oxydationsmitteln verschieden von dem durch Gährung entstehenden; er liefert bei der Behandlung mit Chromsäure (wie die aus Aceton durch Addition von Wasserstoff dargestellte Modification) viel Aceton und eine noch nicht näher untersuchte Säure. Bezüglich einer von E. Erlenmeyer (1) versuchten Erklärung dieser Thatsachen müssen wir auf die citirte Notiz verweisen.

Einwirkung von Alkoholen auf zusammengesetzte Aether.

C. Friedel und J. M. Crafts (2) haben beobachtet, daſs ein Alkohol aus zusammengesetzten Aethern einen anderen Alkohol abscheiden kann. Erhitzt man z. B. kiesels. Aethyl (Siedepunkt 165°) mit Amylalkohol auf 160 bis 180°, so bildet sich neben kiesels. Amyl (Siedepunkt 324°) eine beträchtliche Quantität Aethylalkohol. In einem Gemenge von Jodamyl mit etwas mehr als 2 Aeq. Aethylalkohol bildet sich bei 24 stündigem Erhitzen auf 160 bis 180° neben Wasser (und Aethyl-Amyläther, siehe unten) eine ziemliche Menge von Jodäthyl; ein Gemenge von Jodäthyl und Amylalkohol liefert in derselben Weise Wasser und Jodamyl. Aehnlich verhält sich essigs. Aethyl gegen Amylalkohol. Benzoës. Aethyl und namentlich Chloräthyl wird nur schwierig zersetzt. Oxals. Aethyl verwandelt sich bei 36 stündigem Erhitzen auf 220 bis 250° mit 1 Aeq. Amylalkohol theilweise in Kohlensäure, Kohlenoxyd, Aethyläther, Aethylalkohol, oxals. Amyl und wahrscheinlich auch in oxals. Aethyl-Amyl. Solche Aetherarten, welche leicht durch Wasser zersetzbar sind, werden auch leichter durch Al-

(1) Zeitschr. Chem. Pharm. 1864, 89. — (2) Compt. rend. LVII, 877; Instit. 1863, 402; Bull. soc. chim. V, 597; Ann. Ch. Pharm. CXXX, 198; Zeitschr. Chem. Pharm. 1863, 688; Chem. Centr. 1864, 314 (auch 588).

kohole zerlegt, wie es scheint nur in Folge einer Massenwirkung und nicht durch gröfsere Verwandtschaft des Alkohols zur Säure. — In einer weiteren Mittheilung zeigen Friedel und Crafts (1), dafs bei der Einwirkung von Jodäthyl auf Amylalkohol oder von Jodamyl auf Aethylalkohol, entsprechend der Gleichung $C_{10}H_{12}O_2 + C_4H_5J = \left.\begin{matrix}C_{10}H_{11}\\ C_4H_5\end{matrix}\right\} O_2 + HJ$, auch Aethylamyläther entsteht. Die gebildete Jodwasserstoffsäure setzt sich mit Amylalkohol in Jodamyl und Wasser um und andererseits können bis zum Eintreten des Gleichgewichtszustandes durch Einwirkung dieses Wassers auf Jodäthyl und Jodamyl wieder die Alkohole entstehen u. s. w. Es erklärt sich aus dieser Erscheinung, nach Friedel und Crafts, warum eine geringe Quantität eines Jodürs durch solche successive und vorübergehende Umsetzungen eine beträchtliche Masse von Alkohol in Aether verwandeln kann, ohne dafs schliefslich die Menge des Jodürs wesentlich vermindert erscheint. Einwirkung von Alkoholen auf zusammengesetzte Aether.

Erhitzt man, nach Brion (2), Aethyl-, Methyl-, Amylalkohol oder auch Eisessig mit Schwefel zum Sieden, so bildet sich bald etwas Schwefelwasserstoff, während gleichzeitig die nur in geringer Menge entstehende Schwefelverbindung die Auflösung des Schwefels begünstigt. In verschlossenen Gefäfsen oder beim Leiten des Dampfes der Flüssigkeit über zum Sieden erhitzten Schwefel entsteht etwas mehr von den schwefelhaltigen Körpern, deren Siedepunkt indessen bis über 200° steigt. — Mit Benzol, Terpentinöl und amerikanischem Steinöl tritt beim Sieden eine reichliche Entwickelung von Schwefelwasserstoff ein; Naphtalin und namentlich Paraffin werden schon Verhalten von Alkoholen u. s. w. gegen Schwefel.

(1) Compt. rend. LVII, 986; Instit. 1863, 404; Ann. Ch. Pharm. CXXXI, 55; Zeitschr. Chem. Pharm. 1864, 92; Chem. Centr. 1864, 315. — (2) Compt. rend. LVI, 876; Instit. 1863, 158; Bull. soc. chim. V, 496; Zeitschr. Chem. Pharm. 1863, 384; J. pr. Chem. LXXXIX, 503.

unter ihrem Siedepunkt angegriffen, unter Bildung fester, aber nicht krystallisirbarer Producte.

Polyatomige Alkohole.

A. V. Lourenço (1) hat seine Untersuchungen über mehratomige Alkohole und mehratomige Verbindungen im Allgemeinen in einer ausführlichen Abhandlung zusammengestellt. Sofern die Resultate dieser Arbeit im Wesentlichen schon in früheren Berichten (2) nach vorläufigen Notizen mitgetheilt wurden, können wir uns hier darauf beschränken, auf die Abhandlung selbst und die citirten Berichte zu verweisen.

Alkoholradicale.

C. Schorlemmer (3) hat das Verhalten einiger Alkoholradicale gegen Chlor untersucht, um die entstehenden Substitutionsproducte bezüglich ihrer Eigenschaften mit denen der isomeren Kohlenwasserstoffe $C_{2n}H_{2n+2}$ vergleichen zu können. — Chlor wird von Aethyl-Amyl, $C_{14}H_{16}$, in welchem etwas Jod aufgelöst ist, unter Wärmeentwickelung und Bildung von Chlorwasserstoff absorbirt. Unterwirft man das gechlorte Product, ehe aller Kohlenwasserstoff angegriffen ist, der fractionirten Destillation, so erhält man eine gröfsere Menge einer bei 150° und eine kleinere einer gegen 190° siedenden Flüssigkeit. Erstere hat die Formel $C_{14}H_{15}Cl$ und ist identisch mit Chlorheptyl (Oenanthylchlorid) (4). Beide verwandeln sich beim Erhitzen mit einer alkoholischen Lösung von Kaliumsulfhydrat in *Heptylsulfhydrat*, $C_{14}H_{16}S_2$, eine bei 155 bis 158° siedende, farblose, nach Mercaptan und gleichzeitig etwas aromatisch riechende Flüssigkeit. Das gegen 190° siedende Substitutionsproduct hat die Formel $C_{14}H_{14}Cl_2$ und scheint als einfach-gechlortes Chlorheptyl mit dem von Limpricht (5) durch Einwirkung von Phosphorsuperchlorid

(1) Ann. ch. phys. [3] LXVII, 257. — (2) Jahresber. f. 1859, 619; f. 1860, 437, 439, 440, 443; f. 1861, 654, 671, 673. — (3) Chem. Soc. J. [2] I, 425; Ann. Ch. Pharm. CXXIX, 243; J. pr. Chem. XCII, 193; im Ausz. Chem. Centr. 1864, 275; Ann. ch. phys. [4] I, 493; Bull. soc. chim. VI, 361. — (4) Jahresber. f. 1862, 386. — (5) Jahresber. f. 1857, 465.

auf Oenanthol erhaltenen Körper identisch zu sein. — *Amyl*, $C_{20}H_{22}$, liefert bei ähnlicher Behandlung mit Chlor und fractionirte Destillation eine gröfsere Menge der bei etwa 200° siedenden Verbindung $C_{20}H_{21}Cl$, von welcher Schorlemmer vermuthet, sie sei identisch mit dem Chlordiamyl von Wurtz und dem Chlorrutyl von Cahours und Pelouze. Auch die Kohlenwasserstoffe (Diamylwasserstoff und Rutylwasserstoff), aus welchen diese Chlorverbindung entsteht, hält Er bei der nur geringen Abweichung des Siedepunkts für identisch mit dem bei 158° siedenden Amyl. Zwischen den Hydrüren und den s. g. Radicalen, wenigstens bei den höheren Gliedern der Reihe, bestehe keine chemische Verschiedenheit; sie seien nur physikalisch isomer.

Metallverbindungen von Alkoholradicalen.

G. B. Buckton (1) beschreibt einige Versuche zur Darstellung von Metallverbindungen organischer Radicale durch Substitution, d. h. durch Verdrängung des Metalls einer schon bestehenden Verbindung durch ein anderes. Triäthylstibin wird durch Natrium weder bei gewöhnlicher Temperatur noch bei 160° zersetzt. Aus Quecksilberäthyl wird das Quecksilber durch Natrium als grauer Schwamm abgeschieden, während das entstandene Natriumäthyl mit dem Quecksilberäthyl zu einer selbstentzündlichen, explosiven, leicht in Natriumamalgam, Aethylen und Aethylwasserstoff zerfallenden Verbindung vereinigt bleibt. Blankes Zink amalgamirt sich nicht in Quecksilberäthyl; destillirt man aber Jodquecksilbermethyl mit granulirtem Zink, so geht nebst gasförmigen Zersetzungsproducten viel Quecksilbermethyl über. — Geschmolzenes Chlorcadmium bildet mit Quecksilberäthyl eine dunkle, stechend riechende Flüssigkeit, aus welcher sich weder Cadmiumäthyl, noch eine Verbindung desselben isoliren läfst. Dasselbe ist der Fall mit der salbenartigen, an der Luft ent-

(1) Chem. Soc. J. [2] I, 17; im Ausz. Chem. Centr. 1863, 852.

Metallverbindungen von Alkoholradicalen.

zündlichen Masse, welche durch Einwirkung von Zinkäthyl auf Chlorcadmium entsteht. Metallisches Cadmium ist auf Quecksilberäthyl ganz ohne Wirkung. — Zinnchlorid (oder Zinnäthylchlorür) bildet mit Quecksilberäthyl unter starker Wärmeentwickelung eine halbflüssige Masse, welcher durch kalten Alkohol Zinnsesquiäthylchlorür, Sn_2Ae_3Cl, als stechend riechendes Oel entzogen wird, während krystallinisches Quecksilberäthylchlorür, HgAeCl, ungelöst bleibt. — Antimonchlorür wirkt auf Quecksilbermethyl so heftig ein, daſs ein Theil des Quecksilbers reducirt wird, ein anderer Theil bildet eine aus Alkohol krystallisirbare Doppelverbindung von der Formel 3(HgMeCl) + $SbMe_3Cl_2$. Mit Quecksilberäthyl entsteht nach der Gleichung: $3 HgAe_2 + SbCl_3 = 3 HgAeCl + SbAe_3$ einerseits Triäthylstibin, andererseits Quecksilberäthylchlorür (neben secundär reducirtem Antimon). — Zinndiäthyl wird auch in der Siedehitze von Natrium nicht angegriffen; Quecksilberäthylchlorür oder -jodür lösen sich leicht darin auf und bleiben beim Verdampfen unverändert zurück. Beim Erhitzen mit dem Chlorür in einer zugeschmolzenen Röhre entsteht Zinnsesquiäthylchlorür, neben Aethylen und Aethylwasserstoff. — Titanchlorid zersetzt sich beim Erwärmen mit Zinndiäthyl nach der Gleichung: $Sn_2Ae_4 + 4 TiCl_2 = 2 Ti_2Cl_3 + Sn_2Ae_3Cl + C_4H_5Cl$ zu einer purpurrothen Masse, welche neben Titansesquichlorid Zinnsesquiäthylchlorür enthält. Auch durch Destillation von Titansalzen mit Zinkäthyl läſst sich, wie schon Cahours angiebt, kein Titanäthyl erhalten (1).

E. Frankland und B. F. Duppa (2) haben gefunden, daſs Verbindungen des Quecksilbers mit Alkoholradicalen sehr leicht durch Einwirkung von Natriumamal-

(1) Bei der Destillation von titans. und äthylschwefels. Kali bildet sich kein titans. Aethyl. Titanchlorid liefert mit äthylschwefels. Kali Alkohol, Salzsäure und Chloräthyl, während schwefels. Titanoxyd und -Kali zurückbleibt. — (2) Chem. Soc. J. [2] I, 415; Ann. Ch. Pharm. CXXX, 104; Chem. News VIII, 262; J. pr. Chem. XCII, 199; Zeitschr. Chem. Pharm. 1864, 120; Chem. Centr. 1864, 198.

gam auf die Jodüre der Radicale bei Gegenwart von Essigäther erhalten werden können. Jodmethyl wird von Natriumamalgam bei gewöhnlicher Temperatur kaum angegriffen, auf Zusatz einiger Tropfen Essigäther erfolgt aber sogleich unter Temperaturerhöhung und schwacher Gasentwickelung eine entschiedene Einwirkung. Man behandelt am besten, unter wiederholtem Eintauchen in kaltes Wasser, eine Mischung von 10 Th. Jodmethyl und 1 Th. Essigäther mit dem (auf 500 Th. Quecksilber höchstens 1 Th. Natrium enthaltenden) Amalgam, bis keine Temperaturerhöhung mehr eintritt und bis wenige Tropfen der klaren Flüssigkeit beim Kochen mit Salpetersäure kein Jod mehr ausscheiden. Wird die ätherische Lösung durch das gebildete Jodnatrium zu dickflüssig, so destillirt man den flüchtigeren Theil im Wasserbade ab und behandelt diesen von Neuem mit dem Amalgam. Schliefslich mischt man das Product mit Wasser, destillirt es im Oelbad unter 110° und schüttelt das Destillat zuerst mit weingeistigem Kali, dann mit Wasser. Es besitzt dann den Siedepunkt und die übrigen Eigenschaften des *Quecksilbermethyls*, Hg, $2\,C_2H_3$ (Hg = 200). Mit Jod in alkoholischer Lösung zusammengebracht erzeugt es die aus Holzgeist in perlmutterglänzenden Krystallen anschiefsende Verbindung, Hg, C_2H_3J. Das in analoger Weise erhaltene *Quecksilberäthyl* Hg, $2\,C_4H_5$, siedet wie das zuerst von Buckton dargestellte constant bei 159°. Mit einer alkoholischen Lösung von Quecksilberchlorid bildet es die in Wasser kaum lösliche krystallinische Verbindung Hg, C_4H_5Cl. Das durch Einwirkung von Natriumamalgam auf eine Mischung von 5 Th. Jodamyl und 1 Th. Essigäther erhaltene *Quecksilberamyl*, Hg, $2\,C_{10}H_{11}$, ist eine farblose, bewegliche Flüssigkeit von dem spec. Gew. 1,6663 bei 0°. Es ist unlöslich in Wasser, wenig löslich in Alkohol, aber leicht löslich in Aether. Mit Wasser läfst es sich ohne Zersetzung destilliren, für sich erhitzt zerfällt es aber, selbst im leeren Raum, unter Abscheidung von Metall. An der Luft erleidet es keine Veränderung;

Metallverbindungen von Alkoholradicalen.

Metallverbindungen von Alkoholradicalen.

Chlorgas erzeugt damit dichte weiße Dämpfe von Quecksilberchloramyl; mit Jod, welches ebenfalls heftig einwirkt, entsteht *Quecksilberjodamyl*, Hg, $C_{10}H_{11}J$, welches aus heißem Alkohol in mikroscopischen Schuppen, bei Zusatz von einem Tropfen alkoholischer Kalilösung aber in großen perlmutterglänzenden Blättern anschießt. Es löst sich leicht in Aether, nur wenig in siedendem Wasser, schmilzt bei 122° und wird bei 140° unter Bildung von Quecksilberjodür gelb; in einem Luftstrom mäßig erhitzt sublimirt es unverändert. *Quecksilberchloramyl*, Hg, $C_{10}H_{11}Cl$, hat ähnliche Eigenschaften und wird leicht durch Behandeln von Quecksilberamyl mit einer alkoholischen Sublimatlösung erhalten. Es schmilzt bei 86° und läßt sich von anhängendem Quecksilberchlorid nur durch wiederholtes Fällen der alkoholischen Lösung mit Wasser befreien. Das (aus Mannit bereitete) anomale Hexyljodür liefert mit Natriumamalgam und Essigäther keine entsprechende Quecksilberverbindung, deren Vorhandensein leicht durch die Bildung von Krystallen nachgewiesen werden kann, wenn ein Tropfen der Flüssigkeit mit etwas Jod in Berührung gebracht wird. Bei der Einwirkung von Natriumamalgam und Essigäther auf Jodwasserstoffsäure entwickelt sich reines Wasserstoffgas; Quecksilberwasserstoff entsteht hierbei nicht. Welche Rolle der Essigäther bei den vorstehenden Reactionen spielt, ist nicht ermittelt; seine Menge bleibt dabei unverändert und er ist mit demselben Erfolg durch ameisens. Aethyl oder essigs. Methyl, aber nicht durch gewöhnlichen Aether ersetzbar. — In einer weiteren Abhandlung zeigen Frankland und Duppa (1), daß sich aus den vorstehend beschriebenen Quecksilberverbindungen der Alkoholradicale die entsprechenden Zinkverbindungen durch Erhitzen mit überschüssigem Zink auf 100 bis 130° erhal-

(1) Chem. Soc. J. [2] II, 29; Ann. Ch. Pharm. CXXX, 117; Chem. News VIII, 286; J. pr. Chem. XCII, 206; Zeitschr. Chem. Pharm. 1864, 122; Chem. Centr. 1864, 475.

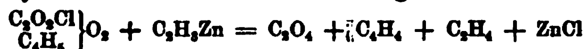
ten lassen. Die Umsetzung erfolgt nach der Gleichung: Hg'', 2R + Zn₂'' = Zn'', 2R + Zn'' + Hg'' (Zn = 65). — *Zinkmethyl*, Zn, $2C_2H_3$, bildet sich bei 24stündigem Erhitzen von Quecksilbermethyl mit dem doppelten Volum fein granulirtem Zink auf 120° in einer starken, horizontal gelegten Röhre. Nach vollkommener Ausfällung des Quecksilbers wird das Product abdestillirt. Es hat das spec. Gew. 1,386 bei 10°,5 und siedet constant bei 46°. Zu seiner Darstellung in gröſserem Maſsstabe ist ein eiserner Digestor anzuwenden. *Zinkäthyl* erhält man leicht durch 36stündiges Erhitzen von Zink mit etwas mehr als dem halben Volum Quecksilberäthyl auf 100° in einer verschlossenen, nicht tubulirten Retorte, bis ein Tropfen der Flüssigkeit beim Verdunsten auf einem Uhrglas den eigenthümlichen Geruch der Quecksilberverbindung nicht mehr zeigt. Das Destillat siedet constant bei 118°. *Zinkamyl*, Zn, $2C_{10}H_{11}$, entsteht bei 36stündigem Erhitzen von Quecksilberamyl mit Zink auf 130° und Auffangen des bei der Destillation zwischen 220 und 222° übergehenden Antheils. Es ist eine farblose, bewegliche, amylartig riechende Flüssigkeit von dem spec. Gew. 1,022 bei 0° und dem Siedepunkt 220°. Die Dampfdichte ist = 7,153 (gef. = 6,95 bei 235°). Bei 240° wird es langsam unter Bildung von Amylen und Amylwasserstoff zersetzt, weſshalb die bei dieser Temperatur ermittelte Dampfdichte zu niedrig ausfällt. Es raucht an der Luft ohne sich zu entzünden; im Sauerstoffgas entsteht indessen mit schwacher Explosion eine weiſse Flamme. Durch langsame Oxydation geht es successiv in die Verbindungen Zn, $C_{10}H_{11}O_2$, $C_{10}H_{11}$ und Zn, $2C_{10}H_{11}O_2$ über. In Chlorgas entzündet es sich und brennt mit ruſsender Flamme; mit Jod entsteht zuerst teigartiges Zinkjodamyl, Zn, $C_{10}H_{11}J$ (neben Jodamyl), welches bei weiterem Zusatz von Jod in Jodzink und Jodamyl übergeht. — Mittelst Wasserstoff reducirtes Eisen liefert beim Erhitzen mit Quecksilberäthyl auf 100 bis 150° neben metallischem Quecksilber nur entzündliches Gas, aber keine

Metallverbindungen von Alkoholradicalen.

Metallverbindungen von Alkoholradicalen.

Verbindung des Eisens mit Aethyl; Kupferfeile verhält sich ähnlich bei 150°; mit Cadmium entsteht, jedoch nur langsam, etwas Cadmiumäthyl, welches von der Quecksilberverbindung nicht zu trennen ist. Auch mit Wismuth bildet sich eine Aethylverbindung. Silber zersetzt das Quecksilberäthyl erst bei 150° unter Gasentwickelung; Gold schon bei 120°.

A. Butlerow (1) hat eine Reihe von Versuchen angestellt über die Einwirkung von Phosgen (Chlorkohlenoxyd) und Phosgenäthern (chlorkohlens. Aethyl und -Methyl) auf einige Metallverbindungen von Alkoholradicalen, im Wesentlichen mit nachstehendem Resultat. Zur Darstellung des Chlorkohlenoxyds leitet man am Zweckmäfsigsten trockenes (aus 1 Th. Blutlaugensalz und 9 Th. Schwefelsäure entwickeltes) Kohlenoxyd unter dem Druck einer Wassersäule von 4 bis 5 Fufs in einen grofsen weifsen, mit trockenem Chlor gefüllten Glasballon bis zur vollständigen Entfärbung. Der Aethyl- und Methyläther der Chlorkohlensäure wurden nach dem Verfahren von Dumas erhalten (2). — Chlorkohlens. Aethyl und Zinkmethyl zerfallen nach der Gleichung



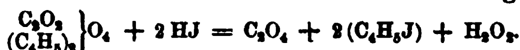
$$\left.\begin{matrix}C_2O_2Cl\\C_4H_5\end{matrix}\right\}O_2 + C_2H_3Zn = C_2O_4 + C_4H_4 + C_2H_4 + ZnCl$$

unter heftiger Einwirkung in Kohlensäure, Aethylen, Sumpfgas (vielleicht auch Methyläthyl) und Chlorzink. Chlorkohlens. Methyl wirkt unter gewöhnlichem Druck auf Zinkmethyl gar nicht ein und auch beim Erhitzen auf nahezu 100° erfolgt nur theilweise Zersetzung des letzteren, indem neben kohlens. Methyl und Kohlenwasserstoffen (Aethylen und seine Homologen) auch Kohlensäure und Chlormethyl entstehen, letztere durch einfache Spaltung des chlorkohlens. Methyls bei Anwesenheit von

(1) Zeitschr. Chem. Pharm. 1863, 484; Bull. soc. chim. V, 582; Chem. Centr. 1864, 417. — (2) Der Siedepunkt des sehr stechend riechenden *chlorkohlens. Methyls* liegt nach Butlerow bei etwa 78°.

Chlorzink. Auch Bleitetramethyl und Quecksilbermethyl zersetzen sich mit chlorkohlens. Methyl auf 200° erhitzt nur unvollständig. Mit Zink und Schwefelsäure geht das chlorkohlens. Aethyl in kohlens. Aethyl, mit Natriumamalgam in Alkohol, kohlens. Natron und Chlornatrium über; mit Alkohol allein erfolgt die Umsetzung des chlorkohlens. Aethyls in kohlens. Aethyl und Salzsäure schon bei gewöhnlicher Temperatur. — Chlorkohlenoxyd wird von Zinkmethyl allmälig absorbirt, unter Bildung einer weifsen, nicht rein darstellbaren Krystallmasse, welche mit Wasser Kohlenoxyd (wahrscheinlich auch Sumpfgas) entwickelt, während die Lösung neben etwas Essigsäure eine flüchtige, bei 80 bis 81° siedende Flüssigkeit enthält, deren Zusammensetzung und Eigenschaften für ein Gemisch zweier Alkohole (Propyl- und Butylalkohol) sprechen. — Auf Kohlensäuremethyläther wirkt Zinkmethyl selbst bei 150° nicht ein. Kohlensäureäthyläther zerfällt bei 100° mit concentrirter Jodwasserstoffsäure nach der Gleichung :

Metallverbindungen von Alkoholradicalen.



$$\left.\begin{matrix}C_2O_2\\(C_4H_5)_2\end{matrix}\right\}O_4 + 2\,HJ = C_2O_4 + 2\,(C_4H_5J) + H_2O_2.$$

Zur Darstellung von Zinkmethyl empfiehlt Butlerow (1), eine zu $^3/_4$ mit angeätztem fein granulirtem Zink und etwas über die Hälfte mit Jodmethyl gefüllte Röhre 4 bis 5 Tage im Wasserbad zu erhitzen. Bei 150° treten grofse Mengen Gas auf, unter beträchtlicher Verminderung der Ausbeute an Zinkmethyl. Auch bei Anwendung von Zinknatrium erhält man viel Zinkmethyl, wenn man von ersterem ebenfalls so viel nimmt, dafs es über das Niveau des Jodmethyls hervorragt und die Röhre erst nach einer Stunde zugeschmolzen und nach halbstündigem Erhitzen im Wasserbad wieder geöffnet wird.

Zinkmethyl.

Butlerow (2) folgert aus nachstehender Zusammenstellung der Siedepunkte verschiedener Verbindungen des

Bleimethyl.

(1) Zeitschr. Chem. Pharm. 1863, 497; Chem. Centr. 1864, 400; Bull. soc. chim. V, 594. — (2) In derselben Abhandl.

Bleimethyl. Methyls und Aethyls, dafs bei den zusammengehörigen der Siedepunkt mit dem Eintreten von C_2H_2 um je 20° oder auch mehr steige :

	Siedepunkt	Diff. der Zus.	Diff. der Siedep.
Trimethylarsin . .	120°	$3\ C_2H_2$	60° = 3 × 20°
Triäthylarsin . . .	180°		
Trimethylphosphin .	40°,5(etw.)	$3C_2H_2$	87° = 3 × 29°
Triäthylphosphin .	127°		
Zinndimethyldiäthyl .	145°	$2\ C_2H_2$	36° = 2 × 18°
Zinntetrâthyl . . .	181°		
Mercurodimethyl . .	95°	$2\ C_2H_2$	64° = 2 × 32°.
Mercurodiäthyl . .	159°		

Der von Cahours (1) für das Bleidimethyl beobachtete Siedepunkt von 160°, sowie der des Bleiäthyls von etwa 200° (Buckton) entsprechen nicht dieser Regelmäfsigkeit, da die Siedepunktsdifferenz für C_2H_2 (bei Annahme der Formeln $PbMe_4$ und $PbAe_4$) nur 10° beträgt. Butlerow fand nun den Siedepunkt des durch Einwirkung von Zinkmethyl auf Chlorblei erhaltenen Bleimethyls constant bei 110°; die Differenz beträgt dann 90° = 4 × 22°,5. Das reine Bleimethyl verändert sich nicht bei der Destillation unter Luftzutritt; es riecht nicht nach Campher, sondern schwach himbeerartig und wird beim Erhitzen mit Chlorkohlensäureäther selbst auf 200° nur unvollkommen zersetzt. Die nach Gay-Lussac's Methode (2) ermittelte Dampfdichte ergab für die Temperaturen 115 bis 130° die Zahlen 9,52 bis 9,66; die Formel $Pb(C_2H_3)_4$ (worin Pb = 207) verlangt 9,25. Butlerow betrachtet hiernach das Blei als vieratomig und nennt die Methylverbindung *Bleitetramethyl*. Das spec. Gewicht des letzteren im flüssigen Zustande ist = 2,034 bei 0°; die Ausdehnung von 0 bis 100° ist sehr beträchtlich (= 0,4137).

(1) Jahresber. f. 1861, 552. — (2) Bei einem Versuch, die Dampfdichte nach der Methode von Dumas bei 180° zu bestimmen, trat beim Zuschmelzen der Röhre eine heftige Explosion ein.

Bezüglich der im Jahresbericht f. 1862, 397 erwähnten Darstellungsmethode des Zinkäthyls geben R. Rieth und F. Beilstein (1) weiter an, dafs man die dazu erforderliche Zink-Natrium-Legirung am besten erhalte, wenn man 4 Th. Zink in einem *eisernen* Tiegel bis zum lebhaften Destilliren erhitze und dann 1 Th. Natrium eintrage. Nach Beendigung der heftigen Einwirkung rührt man um und giefst die etwas abgekühlte Masse in einen mit Sand umgebenen hessischen Tiegel (2). Letzterer wird nach dem Erkalten zerschlagen, die Natriumschicht mit einem Messer von der Legirung abgelöst, diese dann zur Entfernung der letzten Spur Natriums in Wasser geworfen, getrocknet und im eisernen Mörser fein gepulvert. 1 Th. der Legirung wird dann (zweckmäfsig mit etwas Sand gemengt) in der angegebenen Weise mit 1 Th. Jodäthyl behandelt. Das Ende der Einwirkung erkennt man leicht daran, dafs der Inhalt des Kolbens, in Folge der Bildung von krystallisirtem Zinkäthyl-Jodzink, fest wird. Um die Einwirkung des Zinkäthyls auf die Caoutchoucröhren zu verringern, werden diese etwas eingefettet und über ein Stück Glasrohr gezogen. Zinkäthyl.

Rieth und Beilstein (3) haben auch das Verhalten des Zinkäthyls gegen mehrere Aldehyde und gegen Aceton untersucht. — Mit *Acetylaldehyd* verbindet sich das Zink-

(1) Ann. Ch. Pharm. CXXVI, 248; Götting. Anzeigen 1863, 34; Zeitschr. Chem. Pharm. 1863, 193; Chem. Centr. 1863, 878; J. pr. Chem. XC, 60; Bull. soc. chim. V, 242. — (2) Bei Darstellung einer natriumarmen Legirung beobachteten Rieth und Beilstein die Bildung von $^1/_2$ bis 1 MM. grofsen scharf ausgebildeten Würfeln mit Winkeln von 90°. Diese Würfel enthielten 96 pC. Zink. Auch G. Rose (Jahresber. f. 1859, 196) beobachtete an kupferhaltigem Zink reguläre Krystallform. — (3) Ann. Ch. Pharm. CXXVI, 241; Zeitschr. Chem. Pharm. 1863, 196; J. pr. Chem. XC, 220; Chem. Centr. 1863, 849; Bull. soc. chim. V, 248. Die schon im Jahresber. f. 1862, 447 erwähnten Angaben über die Einwirkung von Zinkäthyl auf die Chlorüre des Kohlenstoffs und auf Chloroform finden sich auch in Zeitschr. Chem. Pharm. 1863, 192; Bull. soc. chim. V, 243.

Zinkäthyl. äthyl bei gelindem Erwärmen nur langsam und ohne Gasentwickelung zu einer zähen Masse, welche sich mit Wasser unter Gasentwickelung erhitzt. Bei der Destillation geht dann Acetal über, dessen Bildung sich aus der Gleichung : $2(C_4H_4O_2 + Zn, C_4H_5) + 2HO = C_{12}H_{14}O_4 + C_4H_6 + 2ZnO$ erklärt. — Mit *Valeraldehyd* entsteht unter denselben Umständen kein dem Acetal homologer Körper, sondern complicirtere, noch nicht näher untersuchte Verbindungen, welche unter Gasentwickelung durch Entziehung der Elemente des Wassers aus dem Aldehyd sich bilden. Uebergiefst man das Product der Einwirkung von Zinkäthyl auf Valeraldehyd mit verdünnter Schwefelsäure, so scheidet sich ein ölartiger, zwischen 180 und 290° siedender Körper ab, von dem der bei 220 bis 250° übergehende Antheil identisch ist mit dem von Fittig (1) erhaltenen Product der Einwirkung des Kalks auf Valeraldehyd und für welches Rieth und Beilstein die Formel $C_{20}H_{18}O_2$ annehmen. Seine Bildung erfolgt nach der Gleichung : $2C_{10}H_{10}O_2 + Zn, C_4H_5 = C_{20}H_{18}O_2 + C_4H_6 + ZnHO_2$. Das von Fittig beobachtete Zerfallen des Aldehyds durch Aetzkalk in Alkohol und Säure erklärt sich dann nach den Gleichungen : $2C_{10}H_{10}O_2 + 2CaO = C_{20}H_{18}O_2 + 2CaHO_2$ und $2C_{10}H_{10}O_2 + CaHO_2 = C_{10}H_9CaO_4 + C_{10}H_{12}O_2$. — *Oenanthol* verhält sich ganz analog wie Valeraldehyd gegen Zinkäthyl. Es entsteht ein der Formel $C_{28}H_{26}O_2$ entsprechender Körper von nicht constantem Siedepunkt. *Bittermandelöl* wird von Zinkäthyl sehr lebhaft zersetzt. *Aceton* verhält sich ebenfalls gegen Zinkäthyl wie gegen Kalk. Es entsteht dabei zwischen 110 und 300° siedendes Phoron, $C_{18}H_{14}O_2$, nach der Gleichung : $3C_6H_6O_2 - 4HO = C_{18}H_{14}O_2$. — *Bromäthylen* zerfällt mit Zinkäthyl nach der Gleichung : $C_4H_4Br_2 + Zn, C_4H_5 = C_4H_4 + C_4H_5Br + ZnBr$.

(1) Jahresber. f. 1860, 309.

Aethyl- und Aethylenverbindungen.

Siliciumäthyl und Aether der Kieselsäure.

C. Friedel und J. M. Crafts (1) haben, von der mehr und mehr sich befestigenden Ansicht ausgehend, dafs das Atomgewicht des Siliciums durch Si = 28, das Chlorsilicium durch $SiCl_4$ und der Kieselsäureäther Ebelmen's durch $\left.\begin{matrix}Si\\(C_4H_5)_4\end{matrix}\right\}O_8$ auszudrücken sei, mit Erfolg versucht, aus dem letzteren das entsprechende Mono- und Dichlorhydrin darzustellen. Bei halbstündigem Erhitzen von 3 Aeq. (44 Grm.) Kieselsäureäther (Siedepunkt 165°) mit 1 Aeq. (43 Grm.) Chlorsilicium auf 150 bis 160° in zugeschmolzener Röhre erhält man ein Product, das zum gröfseren Theil zwischen 153 und 158° überdestillirt und von welchem die bei 155 bis 157° gesammelte Portion der Formel $\left.\begin{matrix}Si\\(C_4H_5)_3\\Cl\end{matrix}\right\}O_6$, also dem Monochlorkieselsäureäther (oder dem Monochlorhydrin des Kieselsäureäthers) entspricht. Derselbe entsteht auch durch Erhitzen von Chloracetyl und Kieselsäureäther neben essigs. Aethyl, oder durch Destillation von Phosphorsuperchlorid mit Kieselsäureäther neben etwas Phosphoroxychlorid und anderen flüchtigeren Phosphorverbindungen; bei Ueberschufs an Phosphorsuperchlorid bildet sich wahrscheinlich *Dichlorkieselsäureäther*, $\left.\begin{matrix}Si\\(C_4H_5)_2\\Cl_2\end{matrix}\right\}O_4$, dessen Anwesenheit auch in dem bei 151 bis 153° siedenden Product der Einwirkung des Chlorsiliciums auf Kieselsäureäther vermuthet wird. Der *Monochlorkieselsäureäther* entsteht nach der Gleichung: $3[Si(C_4H_5)_4O_8] + SiCl_4 = 4[Si(C_4H_5)_3ClO_6]$. Er ist ein klares, an der Luft nicht rauchendes Liquidum, welches sich mit Wasser in Salzsäure und Kieselsäure, mit Alko-

(1) Ausführl. Bull. soc. chim. V, 174, 288; im Ausz. Compt. rend. LVI, 590; Instit. 1863, 99; Zeitschr. Chem. Pharm. 1863, 285; Ann. Ch. Pharm. CXXVII, 28; Chem. Centr. 1863, 817; J. pr. Chem. XCI, 371.

Siliciumäthyl und Aether der Kieselsäure. hol in Kieselsäureäther umsetzt. Die Dampfdichte ist = 6,87 (gef. 7,05). Destillirt man 1 Aeq. Monochlorkieselsäureäther mit 1 Aeq. Amylalkohol, so erhält man neben Salzsäure eine zwischen 205 und 230° siedende Flüssigkeit, deren Zusammensetzung der Formel $\left.\begin{matrix}Si\\(C_4H_5)_3\\C_{10}H_{11}\end{matrix}\right\}O_8$, also dem *Kieselsäureäthylamyläther* entspricht. Er siedet bei 216 bis 225° und wird durch Ammoniak schwieriger zersetzt als der Kieselsäureäther. Aus gröfseren Mengen Kieselsäureäther läfst sich durch fractionirte Destillation ein bei 230 bis 240° siedendes Product isoliren, dessen Zusammensetzung mit der Formel $\left.\begin{matrix}2\,Si\\(C_4H_5)_6\end{matrix}\right\}O_{14}$ (Dampfdichte 11,7; gef. 13,5) dem Kieselsäurehydrat $\left.\begin{matrix}2\,Si\\H_6\end{matrix}\right\}O_{14}$ entspräche. — Auf Zinkäthyl wirkt das Chlorsilicium bei gewöhnlicher Temperatur nicht ein, erhitzt man aber beide in einem Verhältnifs, dafs auf 1 Aeq. Chlor 1 Aeq. Zink vorhanden ist, 3 Stunden auf 160°, so entwickelt sich beim Oeffnen des Rohrs eine beträchtliche Menge eines mit kaum leuchtender Flamme brennenden Kohlenwasserstoffs, während die rückständige Masse, neben Chlorzink, metallischem Zink, Chlorsilicium und einem flüchtigen Kohlenwasserstoff eine bei 150 bis 155° siedende Flüssigkeit enthält, welche nichts anderes als *Siliciumäthyl*, $Si(C_4H_5)_4$ (Dampfdichte 4,99; gef. 5,13) ist. Dasselbe siedet im reinen Zustande bei 152 bis 154°, ist leichter als Wasser, brennt mit leuchtender Flamme unter Ausstofsung eines weifsen Rauchs von Kieselsäure und wird von Kali oder Salpetersäure nicht angegriffen.

Jodäthyl. Zur Darstellung von Jodäthyl empfehlen R. Rieth und F. Beilstein (1) folgende Verhältnisse, welche da-

(1) Ann. Ch. Pharm. CXXVI, 250; J. pr. Chem. XC, 61; Bull. soc. chim. V, 468.

von ausgehen, dafs Jod und Phosphor nach der Gleichung $5J + P + 5C_4H_6O_2 = 5C_4H_5J + PH_3O_8 + H_2O_2$ auf Alkohol einwirken. Man übergiefst in einer mit einem Kühler verbundenen Retorte 10 Th. rothen Phosphor mit 50 Th. Alkohol von 90 pC. (0,83 spec. Gew.) und trägt in Portionen 100 Th. trockenes Jod ein. Nach 24stündigem Stehen an einem kühlen Ort destillirt man das Jodäthyl ab. Durch wenig Natronlauge wird aus dem Destillat etwa noch gelöstes Jodäthyl ausgefällt und dasselbe zugleich entfärbt. Bei dem von Personne (1) angegebenen Verhältnifs ist die Menge des Alkohols und des Phosphors zu grofs.

Nach S. Feldhaus (2) erhält man das salpetrigs. Aethyl leicht in gröfserer Menge, wenn man zu einem Gemisch von Schwefelsäure und Alkohol eine Lösung des (nach S. 178 dargestellten) salpetrigs. Kalis zufliefsen läfst oder auch das geschmolzene Salz in nufsgrofsen Stücken zusetzt. Das sogleich sich bildende salpetrigs. Aethyl entweicht ohne Anwendung von Wärme und wird in einer stark erkälteten Vorlage verdichtet. 1 Liter Salzlösung (205 Grm. salpetrige Säure enthaltend) lieferte mit 1/2 Liter Alkohol gemischt beim langsamen Zufliefsen zu einer Mischung von 750 Grm. Schwefelsäure, 1 Liter Wasser und 1/2 Liter Alkohol 336 (statt 404) Grm. salpetrigs. Aethyl. Aus 500 Grm. geschmolzenem (68 pC. salpetrigs. Kali enthaltendem) Salz wurden durch Uebergiefsen mit 1 Liter 45procentigem Alkohol und allmäliges Zufliefsen eines Gemenges von 500 Grm. Schwefelsäure, 500 Grm. Alkohol und 500 Grm. Wasser 235 (statt 300) Grm. des Aethers erhalten. Einen Gehalt an salpetriger Säure oder Untersalpetersäure entfernt man durch Schütteln des Products mit trockenem kohlens. Kali.

Salpetrigs. Aethyl.

(1) Jahresber. f. 1861, 607. — (2) Ann. Ch. Pharm. CXXVI, 71; Zeitschr. Chem. Pharm. 1863, 270; J. pr. Chem. XC, 185; Chem. Centr. 1863, 767; Bull. soc. chim. V, 468.

Salpeters. Aethyl.

Das beste Verfahren zur Darstellung des salpeters. Aethyls ist nach W. Heintz (1) das folgende : Man mischt 80 Grm. salzsäurefreie Salpetersäure von dem spec. Gew. 1,4 (welche vorher mit einer kleinen Menge aus Harn bereitetem salpeters. Harnstoff erhitzt wurde und wieder erkaltet ist) zu 60 Grm. Alkohol von dem spec. Gew. 0,81, fügt dann 15 Grm. salpeters. Harnstoff hinzu und destillirt die Mischung unmittelbar so weit ab, dafs etwa der achte Theil in der Retorte bleibt. Der erhaltene Aether ist durch Destillation im Wasserbade (wegen leicht eintretender Explosion nicht im Sandbade) zu reinigen.

Schwefeläthyl.

Einfach-Schwefeläthyl, $(C_4H_5)_2S_2$, löst sich nach einer vorläufigen Notiz von A. v. Oefele (2) in rauchender Salpetersäure unter Entwickelung rother Dämpfe und ohne Bildung von Schwefelsäure. Die saure Lösung erstarrt beim Verdunsten zu *Diäthylsulfon*, $(C_4H_5)_2$, S_2O_4, welches aus heifsem Wasser oder Alkohol in langen dünnen Tafeln krystallisirt, bei 70° schmilzt, bei 248° siedet und durch Wasserstoff im Entstehungsmoment wieder zu Schwefeläthyl reducirt wird. In Salpetersäure von 1,2 spec. Gew. löst sich das Schwefeläthyl ohne erhebliche Gasentwickelung zu einer sauren nicht krystallisirbaren Flüssigkeit, welche durch rothes Blutlaugensalz und freies Alkali, durch chroms. Kali so wie durch Eisenchlorid in mehrere krystallisirbare Verbindungen übergeht, deren Zusammensetzung noch zu ermitteln ist. Nach einer weiteren Mittheilung (3) desselben Chemikers verbindet sich das Einfach-Schwefeläthyl direct mit Jodäthyl zu einer leicht in Wasser und Alkohol löslichen krystallisirbaren Verbindung, dem *Triäthylsulphyljodür*, $(C_4H_5)_3S_2J$. Durch Fällung mit salpeters. Silber entsteht hieraus *salpeters. Triäthylsulphyl* und durch Digestion mit Silberoxyd *Triäthylsulphyloxydhydrat*,

(1) In der S. 408 angef. Abhandl. — (2) Ann. Ch. Pharm. CXXVII, 370; Chem. Centr. 1864, 127; Bull. soc. chim. VI, 187. — (3) Chem. Soc. J. [2] II, 106; Zeitschr. Chem. Pharm. 1864, 290.

$(C_4H_5)_3S_2O$, HO, als nicht flüchtige, stark alkalisch reagirende Base, deren Platinsalz $(C_4H_5)_3S_2Cl$, $PtCl_2$, in langen Prismen krystallisirt.

Nach M. Berend (1) erstarrt Sulfokohlensäure-Aethyläther, $\left.\begin{matrix}C_2S_2\\(C_4H_5)_2\end{matrix}\right\}S_4$, mit Brom ohne Bildung von Bromwasserstoff zu einer rothen Verbindung, welche sich in überschüssigem Brom löst und daraus bei langsamer Verdunstung in grofsen sechsseitigen Prismen krystallisirt. An der Luft zerfällt dieselbe unter Entwickelung von Bromwasserstoff, während der ursprüngliche Aether sich regenerirt. Auch die von Cahours (2) mittelst sulfokohlens. Methyl und Brom erhaltene und ganz ähnliche Eigenschaften besitzende Verbindung ist kein Substitutionsproduct, sofern bei ihrer Bildung ebenfalls kein Bromwasserstoff auftritt. Bei der Analyse der Aethylverbindung erhielt Berend Zahlen, welche ebensowohl der Formel $C_{10}H_{10}S_6Br_2$ als der Formel $C_{10}H_8Br_2S_6$ entsprechen. Die beiden Bromverbindungen werden durch Wasser unter Bildung von Bromwasserstoff zersetzt; Kali entzieht einfach das Brom, indem der ursprüngliche Aether wieder entsteht. Auch concentrirte Salpeter- und Schwefelsäure scheiden Brom ab. In Aether, Benzol und besonders in Schwefelkohlenstoff sind dieselben löslich; die schönsten Krystalle setzen sich aus der Lösung in Brom ab. Durch Behandlung von sulfokohlens. Amyl, $\left.\begin{matrix}C_2S_2\\(C_{10}H_{11})_2\end{matrix}\right\}S_4$ mit Jod bildet sich ein grünglänzender, in sechsseitigen Nadeln krystallisirter Körper, der wie die entsprechenden Bromverbindungen ein Product der directen Addition des Jods ist. Sulfokohlens. Aethyl.

J. Tüttscheff (3) hat das benzoës. Aethylmercaptan, Benzoës. Aethylmercaptan.

(1) Ann. Ch. Pharm. CXXVIII, 333; im Ausz. Zeitschr. Chem. Pharm. 1864, 114; Bull. soc. chim. VI, 186. — (2) L. Gmelin's Handb. d. Chem. (4. Aufl.), IV, 247. — (3) N. Petersb. Acad. Bull. V, 395.

$\left.\begin{matrix}C_4H_5\\C_{14}H_5O_2\end{matrix}\right\}S_2$, durch Einwirkung von Chlorbenzoyl auf Blei- oder Natriummercaptid (in letzterem Fall bei Gegenwart von Aether, zur Mäſsigung der Reaction) dargestellt. Das durch Waschen mit alkalischem und reinem Wasser gereinigte Product ist ein schweres, gelbliches, dem Mercaptan ähnlich riechendes Oel. Es siedet bei 242°, verwandelt sich mit Salpetersäure, Königswasser oder Salzsäure und chlors. Kali in eine krystallinische Substanz und wird durch alkoholische (nicht durch wässerige) Kalilösung in Mercaptan und benzoës. Kali zersetzt.

Dreibasischer Ameisenäther.

H. Basselt (1) bereitet den von Kay (2) beschriebenen s. g. dreibasischen Ameisenäther, $C_2H(C_4H_5O_2)_3$ oder $\left.\begin{matrix}C_2H'''\\(C_4H_5)_3\end{matrix}\right\}O_6$, durch Erwärmen einer Mischung von 18 Th. absolutem Alkohol und 3 Th. Chloroform mit 1½ Th. Natrium, welches in kleinen Portionen eingetragen wird. Nach dem Abdestilliren des Alkohols wird der Rückstand mit Wasser behandelt, das aufschwimmende Oel mit Chlorcalcium getrocknet und rectificirt. Erhitzt man dasselbe in dem durch die Gleichung $3\,C_{14}H_{16}O_6 + 2\,Bo_2O_6 = Bo_4(C_4H_5)_2O_8 + 2\,C_8H_{10}O_2 + 3\,[C_2H(C_4H_5)O_4]$ angedeuteten Verhältniſs mit wasserfreier Borsäure 6 Stunden auf 100°, destillirt dann bis zu 200°, so bleibt dibors. Aethyl im Rückstand, während Aether und ameisens. Aethyl übergehen. Für die Einwirkung des Essigsäureanhydrids bei 150° giebt Basselt die Gleichung : $C_{14}H_{16}O_6 + C_8H_6O_6 = C_2H(C_4H_5)O_4 + 2\,[C_4H_3(C_4H_5)O_4]$; und für die des Jodphosphors bei Gegenwart von etwas Wasser, wo äthylphosphorige Säure im Rückstand bleibe, die Gleichung : $2\,C_{14}H_{16}O_6 + PJ_3 + 2\,HO = (C_4H_5)H_2PO_6 + 3\,C_4H_5J + 2\,[C_2H(C_4H_5)O_4]$.

(1) Chem. News VII, 158; Zeitschr. Chem. Pharm. 1863, 288; Chem. Centr. 1863, 911. — (2) Jahresber. f. 1854, 550.

Chlorjod-Aethylen.

M. Simpson (1) hat, im Anschlufs an seine frühere Mittheilung (2), gefunden, dafs das Chlorjodäthylen, C_4H_4JCl, leicht in gröfserer Menge durch directe Einwirkung von Aethylen auf Chlorjod erhalten werden kann. Man leitet das Gas durch die wässerige Lösung des Chlorjods, wascht das ausgeschiedene röthliche Oel mit verdünntem Kali und rectificirt. Die bei etwa 145° übergehende Portion ist die reine Verbindung. Das spec. Gew. des Chlorjodäthylens ist 2,151 bei 0°. Es zerfällt mit alkoholischer Kalilösung erhitzt in Jodkalium und in ein mit grüner Flamme brennendes Gas, wahrscheinlich C_4H_3Cl. Simpson betrachtet demnach das Chlorjodäthylen als C_4H_3Cl, HJ.

Glycol.

Nach einer vorläufigen Mittheilung von A. Mitscherlich (3) entstehen durch Einwirkung von Chlor auf Glycol chlorhaltige, zwischen 108 und 200° siedende, und chlorfreie, über 200° übergehende Verbindungen. Von den chlorfreien ist die eine krystallisirbar, bei 39° schmelzbar und gegen 200° siedend; die andere ölartige siedet bei 240°, wird bei — 5° noch nicht fest und entspricht der Formel $C_{12}H_{12}O_8$.

Aethylenoxyd und Polyäthylenalkohole.

A. Wurtz (4) hat die ausführliche Abhandlung über das Aethylenoxyd und die Polyäthylenalkohole veröffentlicht. Nach vorläufigen und unvollständigen Notizen wurden diese Verbindungen schon in früheren Jahresberichten (5) erwähnt. In Folge neu hinzugekommener Thatsachen

(1) Lond. R. Soc. Proc. XII, 278; Ann. Ch. Pharm. CXXVII, 372; Ann. ch. phys. [3] LXVIII, 219; Bull. soc. chim. V, 500; Chem. Centr. 1864, 159. — (2) Jahresber. f. 1862, 421. — (3) Compt. rend. LVI, 188; Instit. 1863, 36; Bull. soc. chim. V, 140; Zeitschr. Chem. Pharm. 1863, 146; J. pr. Chem. LXXXVIII, 447. — (4) Ann. ch. phys. [3] LXIX, 317. — (5) Aethylenoxyd : Jahresber. f. 1859, 491; Verbindungen mit Säuren, Polyäthylenalkohole und Diglycolsäure : Jahresber. f. 1860, 441, 445. Die im Jahresber. f. 1862, 422 erwähnte Vorlesung über das Aethylenoxyd als Verbindungsglied zwischen organischer Chemie und Mineralchemie findet sich auch Ann. ch. phys. [3] LXIX, 355.

Aethylenoxyd und Polyäthylenalkohole.

erscheint eine zusammenhängende Berichterstattung zweckmäfsig. — Zur Darstellung des Aethylenoxyds sättigt man Glycol in der Kälte vollständig mit salzs. Gas und destillirt dann die Flüssigkeit. Der zwischen 105 und 140° übergehende Antheil — einfach-salzs. Glycoläther — wird (sammt dem durch kohlens. Kali aus dem wässerigen Destillat abgeschiedenen) in einem Ballon nach und nach durch ein Sicherheitsrohr mit concentrirtem Aetzkali versetzt, das zuletzt unter Anwendung von Wärme sich entwickelnde Aethylenoxyd durch geschmolzenes Chlorcalcium getrocknet und in einer Kältemischung verdichtet. Das spec. Gew. des Aethylenoxyds ist bei 0° = 0,8945 (vgl. S. 304); sein Ausdehnungscoëfficient ist zwischen 0° und 13° beträchtlich, der Siedepunkt liegt unter dem Druck von 0,7465 M. bei 13°,5. Es mischt sich mit Wasser in allen Verhältnissen; bei 0° erstarrt das Gemenge zu einer, wahrscheinlich aus einem Hydrat bestehenden Krystallmasse. Die wässerige Lösung reducirt salpeters. Silber, jedoch schwieriger als Aldehyd; in Berührung mit Platinschwarz wird sie stark sauer unter Bildung von Glycolsäure : $C_4H_4O_2 + O_4 = C_4H_4O_6$. Uebergiefst man gut abgekühltes Natriumamalgam mit einer wässerigen Lösung von Aethylenoxyd, so verwandelt sich letzteres in Alkohol : $C_4H_4O_2 + H_2 = C_4H_6O_2$. Brom und Aethylenoxyd lassen sich bei guter Abkühlung ohne unmittelbare Einwirkung vermischen und verwandeln sich dann bis zum folgenden Tag in eine mit dicker rother Mutterlauge durchtränkte Krystallmasse. Ueberläfst man das Gemenge in verschlossenen Röhren sich selbst, so tritt zuweilen in Folge der heftigen Einwirkung Explosion ein. Am reichlichsten bilden sich die Krystalle beim Vermischen von 1 Mol. Aethylenoxyd mit 1 At. Brom. Nach dem Abtropfen der Mutterlauge werden sie zwischen porösen Thonplatten getrocknet. Es sind rubinrothe oder orangegelbe Prismen, welche bei 65° schmelzen, beim Erkalten wieder krystallinisch erstarren und gegen 95° sieden. Der orangefarbene

Aethylenoxyd und Polyäthylenalkohole.

Dampf condensirt sich wieder zu der ursprünglichen Verbindung. Gegen Ende der Destillation, bei 110°, bleibt ein dickes Liquidum, wahrscheinlich ein Zersetzungs- oder Substitutionsproduct. Die Krystalle selbst stofsen schon bei gewöhnlicher Temperatur Dämpfe aus und sublimiren beim Aufbewahren von einer Stelle an die andere. Sie lösen sich nicht in Wasser, aber in Alkohol und Aether und entsprechen der Formel $2(C_4H_4O_2), Br_2$. Durch Schwefelwasserstoff oder Quecksilber läfst sich das Brom leicht entziehen. Ueberläfst man in einem Glasgefäfs die Bromverbindung in Berührung mit Quecksilber 24 Stunden sich selbst, so bildet sich Bromquecksilber, welches von einer durch Destillation abscheidbaren Flüssigkeit durchtränkt ist. Wurtz bezeichnet diese letztere als *Dioxyäthylen*, $C_8H_8O_4 = \left\{\begin{matrix} C_4H_4O_2 \\ C_4H_4O_2 \end{matrix}\right.$. Sie ist farblos, riecht nur schwach aber angenehm, erstarrt in der Kälte zu einer bei + 9° schmelzbaren Krystallmasse, siedet bei 102° und hat bei 0° das spec. Gew. 1,0482. Die Dampfdichte ist = 3,047 (gef. 2,99). In einem Strom von Schwefelwasserstoff schmelzen die rothen Krystalle unter Bildung von Bromwasserstoff und Dioxyäthylen und unter Abscheidung von Schwefel. Das Dioxyäthylen verbindet sich nicht mit Ammoniak und nur schwierig mit Essigsäure; auch bei 6tägigem Erhitzen beider auf 120° bilden sich nur wenige Tropfen einer über 140° siedenden, mit Kali essigs. Salz bildenden Flüssigkeit. Das Dioxyäthylen ist möglicherweise der Aether oder das Anhydrid des Diäthylenalkohols; es bleibt noch darzuthun, ob es mit dem von Lourenço (1) durch Einwirkung von Bromäthylen auf Glycol erhaltenen Glycoläther (Diäthylen-Anhydrid) identisch ist oder nicht. Die bei der Einwirkung des Broms auf Aethylenoxyd sich bildende rothe Flüssigkeit zersetzt sich bei der Destillation unter Entwickelung von

(1) Jahresber. f. 1859, 492; f. 1860, 443.

Aethylenoxyd und Polyäthylenalkohole.

Bromwasserstoff und unter Erhöhung des Siedepunkts; der bei Behandlung derselben mit verdünntem Kali ungelöst bleibende Antheil hat die Zusammensetzung des *gebromten Aethylenoxyds*, $C_4H_3BrO_2$. Beim Erhitzen des letzteren mit concentrirter Kalilauge bildet sich Bromkalium und ein in absolutem Alkohol löslicher syrupartiger Körper, der neben essigs. Kali eine gummiartige Substanz enthält, welche beim Erhitzen den Geruch nach verbranntem Zucker verbreitet, mit Salpetersäure Oxalsäure liefert, aber Kupferoxyd in alkalischer Lösung nicht reducirt. Ihre Zusammensetzung ist nicht mit Sicherheit ermittelt. — Erhitzt man gleiche Vol. Aethylenoxyd und Wasser in verschlossenen Gefäſsen einige Tage auf 100° und destillirt nun die süſs schmeckende Flüssigkeit, so geht zuerst Wasser, dann bei 195 bis 200° Glycol, $C_4H_6O_4$, bei 250° Diäthylenalkohol (1) und gegen 300° Triäthylenalkohol (letzterer in geringerer Menge) über. Es ergiebt sich hieraus, daſs das Aethylenoxyd das Anhydrid des Glycols ist; es verhält sich zum Glycol, wie das Lactid zur Milchsäure. Die genannten Alkohole entstehen durch Vereinigung von 1, 2 oder 3 Mol. Aethylenoxyd mit 1 Mol. Wasser. Den *Diäthylenalkohol*, $\left.\begin{matrix}(C_4H_4)_2\\H_2\end{matrix}\right\}O_6$, erhält man am bequemsten durch 15tägiges Erhitzen von wasserfreiem Glycol mit dem halben Vol. Aethylenoxyd auf 100° in einem starken Glas. Bei der fractionirten Destillation des Products geht anfangs Aethylenoxyd, gegen 200° das überschüssige Glycol, zwischen 245 und 255° Diäthylenalkohol und zwischen 285 und 295° Triäthylenalkohol über. Der über 300° siedende dickflüssige Antheil enthält wahrscheinlich weitere Polyäthylenalkohole. Der Diäthylenalkohol ist ein dickes, in Wasser und in Alkohol in allen Verhältnissen lösliches Liquidum. Von wasserfreiem Aether

(1) Von Lourenço (Jahresber. f. 1859, 492) zuerst durch Einwirkung von Bromäthylen auf Glycol erhalten.

Aethylenoxyd und Polyäthylenalkohole.

erfordert es etwa 10 Vol. zur Lösung. Das spec. Gew. ist bei 0° = 1,132; der Siedepunkt liegt nahe bei 250°. Der Geschmack ist nur anfangs süfslich, später etwas bitter. Beim mehrtägigen Erhitzen des Diäthylenalkohols mit concentrirter Jodwasserstoffsäure bilden sich nach der Gleichung : $(C_4H_4)_2H_2, O_6 + 4HJ = 2C_4H_4J_2 + 3H_2O_2$ Krystalle von Jodäthylen. Mit Aethylenoxyd erhitzt geht der Diäthylenalkohol (wie das Glycol) in Polyäthylenalkohole von höherer Condensation über. Der wie oben angegeben durch fractionirte Destillation abgeschiedene *Triäthylenalkohol*, $\left.\begin{matrix}(C_4H_4)_3\\H_2\end{matrix}\right\}O_8$, ist ebenfalls eine farblose dicke, mit Wasser und Alkohol nach allen Verhältnissen mischbare, in Aether schwerer lösliche Flüssigkeit von dem spec. Gew. 1,138 und dem Siedepunkt gegen 290°. Bei 350° tritt theilweise Zersetzung ein. Der *Teträthylenalkohol*, $\left.\begin{matrix}(C_4H_4)_4\\H_2\end{matrix}\right\}O_{10}$, ist eine farblose, klebrige, nur im leeren Raum destillirbare Flüssigkeit. Er wurde nur in geringer Menge durch Zersetzung des essigs. Teträthylens mit Baryt erhalten. — Erhitzt man überschüssiges Aethylenoxyd mit Eisessig in verschlossenen Gefäfsen auf 100°, so bilden sich die nachstehenden Aetherarten, aus welchen durch Behandlung mit Baryt die entsprechenden Alkohole gewonnen werden können (1) :

Einfach-essigs. Diäthylen	Zweifach-essigs. Diäthylen	Einfach-essigs. Triäthylen	Zweifach-essigs. Triäthylen	Zweifach-essigs. Teträthylen
$\left.\begin{matrix}(C_4H_4)_2\\C_4H_3O_2, H\end{matrix}\right\}O_6$	$\left.\begin{matrix}(C_4H_4)_2\\(C_4H_3O_2)_2\end{matrix}\right\}O_6$	$\left.\begin{matrix}(C_4H_4)_3\\C_4H_3O_2, H\end{matrix}\right\}O_8$	$\left.\begin{matrix}(C_4H_4)_3\\(C_4H_3O_2)_2\end{matrix}\right\}O_8$	$\left.\begin{matrix}(C_4H_4)_4\\(C_4H_3O_2)_2\end{matrix}\right\}O_{10}$.
Siedep. 245-255°.		Siedep. gegen 300°.		Siedep. über 320°.

Das zweifach-essigs. Diäthylen entsteht auch durch directe Vereinigung von Essigsäureanhydrid mit Aethylenoxyd bei 100°, das essigs. Di- und Triäthylen durch längeres Erhitzen von essigs. Aethylen mit Aethylenoxyd. — Gasförmige oder wässerige Salzsäure verbindet sich unter

(1) Vgl. auch Jahresber. f. 1860, 442.

Wärmeentwickelung mit Aethylenoxyd unter Bildung von chlorwasserstoffs. Glycoläther, $C_4H_5ClO_2$ (Siedepunkt 128°) und chlorwasserstoffs. Diäthylenäther, $C_8H_9ClO_4$ (Siedepunkt 190 bis 200°). Bei 8 tägigem Erhitzen von Aethylenoxyd mit chlorwasserstoffs. Glycoläther auf 100° (besser auf 140°) verbinden sich beide theilweise zu chlorwasserstoffs. Diäthylenäther, dem auch analoge Verbindungen der verdichteteren Alkohole beigemengt sind. Erhitzt man gleiche Mol. Aethylenoxyd und Bromäthylen 8 Tage lang in starken Glasröhren auf 150°, so verwandelt sich nur der kleinste Theil beider in eine über 200° siedende Flüssigkeit, deren Zusammensetzung annähernd der Formel $2\,C_4H_4O_2 + C_4H_4Br_2$ entspricht. — Ueber die Oxydationsproducte der Polyäthylenalkohole vgl. Diglycolsäure S. 362.

Aethylenoxychlorid. L. Carius (1) hat Näheres über die schon im Jahresbericht f. 1862, 424 erwähnte Bildung des Aethylenoxychlorids aus Aethylen und unterchloriger Säure mitgetheilt. Diese Säure verbindet sich als Hydrat, $ClHO_2$, nicht nur mit Kohlenwasserstoffen, sondern auch mit anderen organischen Substanzen, wie z. B. Säuren (vgl. Citraconsäure S. 385). Unterchlorigs. Salze dagegen wirken in alkalischer Lösung kaum auf Aethylen oder seine Homologen ein. Bringt man in Flaschen mit eingeriebenen Stöpseln Aethylengas mit so viel einer wässerigen 2- bis 3procentigen (gleichzeitig Quecksilberoxychlorid und überschüssiges Quecksilberoxyd enthaltenden) Lösung von unterchloriger Säure (2) in Berührung, so verschwinden beide allmälig

(1) In der S. 385 angef. Abhandl. — (2) Eine solche Lösung erhält man durch Schütteln von möglichst luftfreiem Chlor mit in wenig Wasser vertheiltem, vorher auf 300° erhitzt gewesenem Quecksilberoxyd (15 Grm. auf je 1 Liter Chlorgas) an einem dunkelen Orte in mit Glasstöpseln versehenen, nicht über 1 Liter fassenden Flaschen. Bei größeren Mengen mißlingt der Versuch durch Bildung von chlors. Quecksilber. Reine unterchlorige Säure ist für obige Zwecke nicht verwendbar, da sie auch in sehr verdünnter Lösung leicht Chlor entwickelt. Man vermischt deshalb die wie angegeben erhaltene Lösung noch mit einer kleinen Menge gefällten, vorher auf 300° erhitzten Quecksilberoxyds.

bei öfterem Schütteln im Dunkeln unter Bildung von Aethylenoxychlorid $\left.\begin{matrix}C_4H_4\\H\end{matrix}\right\}\begin{matrix}O_2\\Cl\end{matrix}$ (Carius bezeichnet dasselbe mit der Formel $\left.\begin{matrix}C_4H_4\\Cl\end{matrix}\right\}O_2$, H als Aethylenchlorhydrat) und Spuren von Aethylenchlorür. Die abfiltrirte Lösung wird destillirt (bis eine Probe des Destillats beim Sättigen mit Chlornatrium sich nicht mehr trübt), dem Destillat durch wiederholtes Schütteln mit Aether das Aethylenoxychlorid entzogen und nach dem Verjagen des Aethers der Rückstand destillirt. Die so gewonnene Verbindung ist identisch in allen ihren Eigenschaften mit der aus Aethylenalkohol dargestellten. Sie mischt sich mit Wasser, schmeckt süfs, wird durch Salze aus der Lösung abgeschieden, siedet bei 128° und destillirt sehr leicht mit Wasser über. Durch Kali wird sie in Chlorkalium und Aethylenoxyd zersetzt. — Wasserstoffsuperoxyd wirkt nur in ganz concentrirtem Zustande und auch da nur langsam auf Aethylen ein. Bei Gegenwart von freier Salzsäure (zur Verhütung der zu raschen Zersetzung des Superoxyds) entsteht Aethylenchlorür und Aethylenoxychlorid, letzteres wohl durch Einwirkung der Salzsäure auf schon gebildeten Aethylenalkohol.

Aethylenoxychlorid.

J. M. Crafts (1) hat mit dem amorphen Niederschlag, welcher beim Vermischen von Bromäthylen mit einer überschüssigen alkoholischen Lösung von Schwefelkalium entsteht und der beim Erhitzen für sich oder mit Aether gröfstentheils in Schwefeläthylen verwandelt wird, einige weitere Versuche angestellt. Dieser Niederschlag ist nicht (wie Husemann annahm) amorphes Schwefeläthylen, denn er enthält eine beträchtliche, obwohl nach dem Verhältnifs des angewendeten Bromäthylens und Schwefelkaliums wechselnde Menge von Brom oder einer

Aethylensulfür.

(1) Ann. Ch. Pharm. CXXVIII, 220; Zeitschr. Chem. Pharm. 1863, 585; Chem. Centr. 1864, 349; Bull. soc. chim. V, 389.

Aethylensulfür. nicht trennbaren Bromverbindung. Er ist in Alkohol, Aether und Schwefelkohlenstoff fast unlöslich, giebt aber beim Kochen damit eine kleine Menge einer krystallinischen Substanz ab und wird bei mehrtägigem Erhitzen mit Aether oder Schwefelkohlenstoff auf 150 bis 160° gröfstentheils in das krystallisirte Schwefeläthylen (Husemann's Diäthylensulfür) (1) umgewandelt. Erhitzt man den gut getrockneten Niederschlag im Luft- oder Kohlensäurestrom, so sublimirt schon unter 160° krystallisirtes Schwefeläthylen, indem Anfangs wenig, dann bei 195 bis 205° eine reichliche Menge Bromwasserstoff entweicht. Neben dem krystallisirten Product und Bromwasserstoff bildet sich nur wenig eines gelben Oels, eine Spur Schwefelwasserstoff und ein kohliger Rückstand. Die Lösung des Niederschlags in Salpetersäure enthält kein Diäthylensulfoxyd. Der beim Vermischen von Chloräthylen mit Schwefelkalium in alkoholischer Lösung erst nach langem Stehen an der Luft sich bildende Niederschlag ist (chlorfreies) Schwefeläthylen von der empirischen Formel $C_4H_4S_2$. Es ist nicht unzersetzt destillirbar und läfst sich nicht in das krystallisirte Schwefeläthylen umwandeln.

Kohlenwasserstoffe aus Zinkäthyl und Jodallyl. A. Wurtz (2) hat Näheres über die Kohlenwasserstoffe mitgetheilt, welche sich bei der (schon im Jahresbericht f. 1862, 407 erwähnten) Einwirkung von 1 Mol. Zinkäthyl auf 2 Mol. Jodallyl bilden. Diese Kohlenwasserstoffe sind folgende :

Aethylen	Propylen	Amylen	Amylwasserstoff	Allyl	Diamylen
C_4H_4	C_6H_6	$C_{10}H_{10}$	$C_{10}H_{12}$	$C_{12}H_{10}$	$C_{20}H_{20}$

Aethylen und Propylen (als Bromverbindungen analy-

(1) Jahresber. f. 1862, 430. Die hier citirte Abhandl. Husemann's findet sich auch im Ausz. J. pr. Chem. XC, 222; Chem. Centr. 1864, 65; Bull. soc. chim. VI, 33. — (2) Ausführl. Bull. soc. chim. V, 51; im Ausz. Compt. rend. LVI, 354; Instit. 1863, 59; Ann. Ch. Pharm. CXXVII, 55; Zeitschr. Chem. Pharm. 1863, 212; J. pr. Chem. LXXXIX, 320; Chem. Centr. 1863, 545.

sirt) entstehen aus Aethyl und Allyl : $C_4H_5 + C_6H_5 = C_4H_4 + C_6H_6$; sie sind von Gasen begleitet, welche durch Brom nicht absorbirt werden, wahrscheinlich Aethyl und Aethylwasserstoff. Das *Allyl*, $C_{12}H_{10} = 2\,C_6H_5$, siedet bei 58° und bildet mit Brom die feste Verbindung $C_{12}H_{10}Br_4$. Das durch fractionirte Destillation isolirte *Diamylen*, $C_{20}H_{20}$ (Dampfdichte gef. 4,80, ber. 4,847), siedet gegen 160° und verbindet sich energisch mit Brom. Aufser diesen Kohlenwasserstoffen bilden sich noch andere, welche oberhalb 200° sieden und die weniger Wasserstoff enthalten, als der Formel $C_{2n}H_{2n}$ entspricht. Aus der Bildung dieser letzteren erklärt sich die des Amylwasserstoffs $C_{10}H_{12}$. Das bei der Einwirkung des Zinkäthyls auf Jodallyl durch Addition von Allyl und Aethyl entstehende *Amylen*, $C_{10}H_{10}$, verbindet sich wie das auf anderem Wege erhaltene mit Brom zu der gegen 180° siedenden Verbindung $C_{10}H_{10}Br_2$; der beigemengte Amylwasserstoff $C_{10}H_{12}$ (Siedepunkt 28°) — der sich nicht mit Brom verbindet und auch neben Amylen durch Einwirkung von Chlorzink auf Amylalkohol entsteht (S. 507) — kann aus der mit Brom behandelten Flüssigkeit durch Destillation abgeschieden werden. Die Bromverbindung $C_{10}H_{10}Br_2$ geht durch geeignete Behandlung mit essigs. Silber in Amylglycol und durch alkoholische Kalilösung in gebromtes Amylen, $C_{10}H_9Br$, über. Durch Erhitzen des (synthetisch dargestellten) Amylens mit concentrirter Jodwasserstoffsäure auf 100° bildet sich *jodwasserstoffs. Amylen*, $C_{10}H_{10}, HJ$, aus welchem durch essigs. Silber schon bei gewöhnlicher Temperatur Amylen abgeschieden wird. Neben dem jodwasserstoffs. Amylen entsteht eine kleine Menge einer weniger flüchtigen Verbindung von der Zusammensetzung des *zweifach-jodwasserstoffs. Allyls*, $(C_6H_5)_2, 2\,HJ$, und bisweilen auch Jodäthyl. Wurtz läfst es noch unentschieden, ob das auf obigem Wege erhaltene Amylen identisch oder nur isomer mit dem wahren Amylen ist.

Kohlenwasserstoffe aus Zinkäthyl und Jodallyl.

Propyl- und Propylenverbindungen. Jodpropyl.

E. Erlenmeyer (1) beschreibt einige Versuche über das Verhalten des durch Behandlung von Glycerin mit Jodwasserstoff gewonnenen Propyljodürs (2) gegen Silberoxyd und Wasser, wonach dabei in Folge dreier neben einander verlaufenden Reactionen Propyläther, $(C_6H_7)_2O_2$, Propylalkohol, $C_6H_8O_2$, und Propylen, C_6H_6, gebildet werden. Der so entstehende Propylalkohol ist wahrscheinlich isomer, nicht identisch mit dem normalen.

Jodallyl, C_6H_5J, erhitzt sich nach M. Simpson (3) beim Einleiten von Jodwasserstoffgas unter Ausscheidung von Jod und Bildung von *Propyljodür*, C_6H_7J, welches durch Behandlung mit oxals. Silber und des resultirenden oxals. Propyls mit Kali leicht in Propylalkohol verwandelbar ist.

Chlorjod-Propylen.

Aus Glycerin bereitetes Propylen liefert, durch eine Lösung von Chlorjod geleitet, nach Simpson (4) *Chlorjodpropylen*, C_6H_6JCl, welches durch Destillation im leeren Raum zu reinigen ist, indem man nur die mittlere Portion auffängt. Es ist frisch bereitet ein farbloses Oel, von ätherischem Geruch, süfsem Geschmack und dem spec. Gew. 1,932 bei 0°. Mit alkoholischer Kalilösung destillirt zerfällt es in Jodkalium und einen ölartigen Körper, wahrscheinlich Chlorallyl, C_6H_5Cl.

Allyl- und Allylenverbindungen. Jodallyl.

Nach Versuchen von D. Woieikoff (5) bildet sich nach dem von Dragendorff (6) zur Darstellung des Jodallyls empfohlenen Verfahren (Destillation des Glycerins mit Jod und amorphem Phosphor) kein Jodallyl, sondern lediglich Jodpropyl, während aus demselben Glycerin durch

(1) Ann. Ch. Pharm. CXXVI, 305; Verhandl. des naturhistor. Vereins in Heidelberg, III, 2; Zeitschr. Chem. Pharm. 1863, 388; J. pr. Chem. XC, 315; Chem. Centr. 1864, 17; Bull. soc. chim. V, 617; Phil. Mag. [4] XXVII, 108. — (2) Jahresber. f. 1861, 667. — (3) Lond. R. Soc. Proc. XII, 533; Ann. ch. phys. [3] LXIX, 383; Ann. Ch. Pharm. CXXIX, 127; Chem. Centr. 1864, 545; Bull. soc. chim. VI, 38. — (4) In der S. 485 angef. Abhandl. — (5) Zeitschr. Chem. Pharm. 1863, 80; Chem. Centr. 1863, 879. — (6) Jahresber. f. 1862, 407.

Einwirkung von Zweifach-Jodphosphor neben Propylen nur Jodallyl erhalten wird. — Woieikoff (1) beobachtete ferner, dafs bei einmonatlicher Einwirkung von Zinknatrium auf Jodallyl im Sonnenlicht ein mit leuchtender Flamme brennendes Gas entwickelt wird, während das flüssige Product noch im Wesentlichen die Eigenschaften des Jodallyls, aber einen niedrigeren Siedepunkt (88°) und eine gröfsere Beständigkeit gegen Luft und Licht zeigte. In einer weiteren Notiz (2) giebt derselbe Chemiker an, dafs das Jodallyl in Berührung mit metallischem, durch Wasserstoff reducirtem Eisen eine ähnliche Veränderung erleide. Es entwickelte sich dabei kein Gas, und die Hauptmasse des mit dem Eisen in Berührung gewesenen Jodallyls zeigte bei unveränderter Zusammensetzung und chemischen Verhalten den Siedepunkt 89 bis 92°, das spec. Gew. 1,746 bei 0° und eine geringere Veränderlichkeit.

Myrons. Kali und Cyanallyl.

H. Will und W. Körner (3) haben, wie schon im Jahresber. f. 1861, 777 kurz erwähnt ist, den Bestandtheil des schwarzen Senfsamens, durch dessen Zersetzung das Senföl entsteht, das myrons. Kali nämlich, bezüglich seiner Zusammensetzung und Metamorphosen genauer untersucht. Man erhält diese Verbindung am besten in folgender Weise: zwei Pfund des gepulverten (nicht entölten) Senfsamens werden in einem gläsernen Kolben mit 2½ bis 3 Pfd. Weingeist von 80 bis 85 pC. im Wasserbad im Sieden erhalten, bis etwa ½ Pfd. Weingeist übergegangen ist, dann heifs ausgeprefst und dieselbe Operation mit dem Rückstand noch einmal wiederholt. Der im Wasserbade scharf getrocknete und zerriebene (660 bis 670 Grm. wiegende) Prefskuchen wird nun etwa 12 Stunden mit 3 Th. kaltem Wasser macerirt, der Auszug abgeprefst

(1) Zeitschr. Chem. Pharm. 1863, 587; Chem. Centr. 1864, 383. — (2) Zeitschr. Chem. Pharm. 1864, 148. — (3) Ann. Ch. Pharm. CXXV, 257; Arch. Pharm. CXV, 132, 214; im Ausz. Zeitschr. Chem. Pharm. 1863, 201; J. pr. Chem. LXXXIX, 64; Vierteljahrsschr. pr. Pharm. XII, 378; Chem. Centr. 1864, 70.

Myrons. Kali und Cyanallyl. und der Rückstand noch einmal mit 2 Th. Wasser behandelt. Die wässerigen Auszüge verdampft man unter Zusatz von etwas kohlens. Baryt (mit kohlens. Blei entsteht leicht Schwefelblei) zum Syrup und erhitzt diesen mit 3 bis 4 Pfd. Weingeist von 85 pC. zum Sieden, was mit dem ungelösten Theil nochmals mit 2 Pfd. Weingeist wiederholt wird. Die vereinigten weingeistigen Auszüge werden nach 24stündigem Stehen filtrirt, der Weingeist abdestillirt und der klare Rückstand auf flachen Tellern der Krystallisation überlassen. Die nach einigen Tagen entstandene Krystallmasse rührt man mit Weingeist von 75 pC. zu einem dünnen Brei an, prefst zwischen Leinwand stark aus und krystallisirt den fast weifsen Kuchen wiederholt aus 84- bis 90procentigem Weingeist um. Zwei Pfd. Senfsamen liefern so im Durchschnitt 5 bis 6 Grm. myrons. Kali. Der in den Mutterlaugen bleibende Theil kann, wie unten angegeben, zur Gewinnung von Cyanallyl verwerthet werden. Das *myrons. Kali* krystallisirt aus Weingeist in wawellitartig gruppirten, seideglänzenden Nadeln, aus Wasser in durchsichtigen, glasglänzenden kurzen Säulen von rhombischem Habitus. Es ist geruchlos, schmeckt kühlend bitter, löst sich sehr leicht in Wasser, schwer in verdünntem Weingeist, kaum in absolutem Alkohol und gar nicht in Aether, Benzol oder Chloroform. Die Lösungen reagiren neutral und wirken nicht auf das polarisirte Licht. Das Salz enthält kein Krystallwasser und hat die Formel $C_{20}H_{18}NKS_4O_{20}$, welche sich in die des Senföls, $C_8H_5NS_2$, des Zuckers, $C_{12}H_{12}O_{12}$, und des sauren schwefels. Kali's, S_2HKO_8, zerlegen läfst. In der That treten diese Körper als Spaltungsproducte sehr leicht auf. Vermischt man die concentrirte wässerige Lösung mit Weinsäure und absolutem Alkohol und digerirt die vom Weinstein abfiltrirte verdunstete Flüssigkeit mit kohlens. Baryt, so bildet sich *myrons. Baryt*, $C_{20}H_{18}NBaS_4O_{20}$, der in leicht löslichen tafelartigen Krystallen anschiefst. Dieses Salz wird an der Luft undurchsichtig, milchweifs und

hinterläfst beim Erhitzen unter Entwickelung von Senföl schwefels. Baryt. Die verdünnte wässerige Lösung des myrons. Kali's trübt sich in Berührung mit Myrosin oder mit dem frisch bereiteten wässerigen Auszug von weifsem Senf in kurzer Zeit, indem sie sauer wird und den Geruch nach Senföl entwickelt. Die Lösung enthält dann Schwefelsäure und Zucker, die Trübung besteht, neben einer wahrscheinlich aus dem Ferment gebildeten unlöslichen organischen Substanz, aus freiem Schwefel. Emulsin oder ein Auszug von süfsen Mandeln, Bierhefe oder Speichel bewirken die Gährung des myrons. Kali's nicht. Erhitzt man myrons. Kali mit wenig Barytwasser zum Sieden, so fällt unter reichlicher Entwickelung von Senföl schwefels. Baryt nieder. Auch die kalte mit Barytwasser alkalisch gemachte Lösung bildet diesen, die Hälfte des Schwefels enthaltenden Niederschlag, aber in diesem Fall sind die übrigen Elemente des Senföls in der Lösung noch in einer durch Bleisalze fällbaren, leicht in Zucker und Senföl zerfallenden Verbindungsform vorhanden. Kalilauge von 1,28 spec. Gew. erhitzt sich mit trockenem myrons. Kali von selbst zum Sieden, indem der Geruch nach Senföl, Cyanallyl und Ammoniak auftritt. Mit Zink und Salzsäure entwickelt es anhaltend Schwefelwasserstoff, der auch beim Kochen mit Salzsäure, jedoch schwieriger, entsteht. Die Lösung enthält dann Zucker, ein Ammoniaksalz und die Hälfte des Schwefels der Verbindung als Schwefelsäure. Beim Vermischen einer wässerigen nicht zu concentrirten Lösung des myrons. Kali's mit salpeters. Silber entsteht nach und nach unter Freiwerden von Salpetersäure ein weifser käsiger Niederschlag, der über Schwefelsäure getrocknet der Formel $C_8H_5NAg_2S_4O_8 = C_8H_5NS_2 + S_2Ag_2O_8$ entspricht. Er enthält die Elemente des Senföls und des neutralen schwefels. Silbers und entsteht nach der Gleichung: $C_{20}H_{18}KNS_4O_{20} + 2\,NAgO_6 = C_8H_5NAg_2S_4O_8 + C_{12}H_{12}O_{12} + NKO_6 + NHO_6$. Beim Erhitzen für sich wie mit Wasser zerfällt diese Silberverbindung in

Myrons. Kali und Cyanallyl.

Myrons. Kali und Cyanallyl.

Senföl, schwefels. Silber und Schwefelsilber; auch durch Chlor- und Schwefelbaryum wie durch Zink wird sie unter Freiwerden von Senföl zerlegt. Behandelt man sie kalt mit Salzsäure, so enthält die vom Chlorsilber abfiltrirte Flüssigkeit die Hälfte des Schwefels als Schwefelsäure; Schwefelwasserstoff oder Senföl wird dabei nicht erzeugt. — Durch Bleizucker entsteht in einer Lösung von myrons. Kali auf Zusatz von Ammoniak ein gelblich-weifser, sehr leicht in Essigsäure löslicher Niederschlag, der, wie es scheint, alle Elemente der Myronsäure enthält. Salpeters. Quecksilberoxydul erzeugt einen gelbweifsen, beim Erwärmen unter Senfölbildung zerfallenden Niederschlag. — Durch Behandlung der in viel Wasser vertheilten Silberverbindung mit Schwefelwasserstoff entsteht ein Gemenge von 1 Aeq. Schwefelsilber mit 1 Aeq. Schwefel ($AgS + S$), während die abfiltrirte, stark sauer reagirende und die Hälfte des ursprünglichen Schwefels als Schwefelsäure enthaltende Flüssigkeit bei wiederholter Destillation eine aufschwimmende Oelschicht liefert, welche der Analyse zufolge reines Cyanallyl, $C_8H_5N = C_2N, C_6H_5$, ist und aus der Silberverbindung nach der Gleichung: $C_8H_5NAg_2S_4O_8 + 2HS = C_8H_5N + 2AgS + S_2 + S_2H_2O_8$ entsteht. Zur Gewinnung etwas gröfserer Mengen von Cyanallyl nach diesem Verfahren verwerthet man am besten die von der Bereitung des myrons. Kali's abfallenden unkrystallisirbaren Mutterlaugen, indem man dieselben mit etwas kohlens. Baryt zum Sieden erhitzt und das erkaltete, mit etwas Salpetersäure angesäuerte Filtrat mit salpeters. Silber vollständig ausfällt. Der ausgewaschene Niederschlag wird in viel Wasser vertheilt, mit Schwefelwasserstoff zerlegt und aus dem Filtrat das Cyanallyl durch Destillation abgeschieden. Auch durch Erhitzen einer wässerigen Lösung von myrons. Kali auf 110 bis 120° in einem zugeschmolzenen Rohr entsteht neben Schwefel, Schwefelsäure und (secundär auftretendem) Schwefelwasserstoff etwas Cyanallyl. Dieses Verhalten des myrons. Kali's, so

wie die oben erwähnte Thatsache, dafs bei der Senföl- Myrons. Kali und Cyanallyl. bildung aus schwarzem Senf sich stets Schwefel ausscheidet, führten Will zu der Vermuthung, dafs bei der Gährung des myrons. Kali's neben Schwefelcyanallyl auch Cyanallyl gebildet würde und dafs letzteres demnach auch in dem käuflichen Senföl enthalten sein müsse. Eine von Zeise in Altona bezogene Sorte Senföl von dem spec. Gew. 0,965 enthielt in der That etwa die Hälfte des Gewichts an Cyanallyl, welches durch Behandlung der zuerst übergehenden Portion mit Ammoniak und Destillation der über dem Thiosinnamin stehenden Flüssigkeit, zuletzt mit etwas Schwefelsäure, rein abgeschieden wurde. Auch ein aus demselben Samen durch ganz gleiche Behandlung erzieltes käufliches Oel von dem spec. Gew. 1,010 enthielt etwas Cyanallyl, welches demnach unter scheinbar gleichen Bedingungen in bald gröfserer bald kleinerer Menge aus dem myrons. Kali entsteht. Läfst man reines, in Wasser untersinkendes Senföl einige Zeit mit Wasser stehen, so trübt sich letzteres von ausgeschiedenem Schwefel und bei mehrmals wiederholter Destillation verwandelt sich das Senföl zum gröfseren Theil in Cyanallyl, ein Verhalten, welches im Zusammenhang steht mit der Zersetzung des myrons. Kali's durch Wasser in höherer Temperatur. — Die Eigenschaften des nach obigem Verfahren bereiteten *Cyanallyl's* sind sehr verschieden von denjenigen des Products, welches Lieke (1) durch Behandlung von Cyansilber mit Jodallyl erhielt. Es ist ein farbloses, neutrales Oel von angenehm lauchartigem Geruch und brennend gewürzhaftem Geschmack. Das spec. Gew. ist = 0,8389 bei 12°,8; die Dampfdichte = 2,31 (gef. 2,32); der Siedepunkt liegt bei 116° (corrigirt 118°,3). Es verhält sich optisch unwirksam, wie auch das Schwefelcyanallyl. Beim Erhitzen mit starker Kalilauge in einer verschlossenen Röhre auf

(1) Jahresber. f. 1859, 451.

Myrons. Kali und Cyanallyl. 100° verwandelt es sich nach der Gleichung $C_8H_5N + 4HO = C_8H_6O_4 + NH_3$ in Crotonsäure und in Ammoniak. Bei der Destillation der mit Schwefelsäure übersättigten alkalischen Lösung bis fast zur Trockne geht die *Crotonsäure*, $C_8H_6O_4$, in feinen wolligen Nadeln über, aus Wasser schiefst sie in grofsen tafelförmigen Krystallen an. Sie schmilzt bei 72°, erstarrt bei 70°,5 und verflüchtigt sich leicht unter Verbreitung des Geruchs nach Buttersäure. Das weifse, käsige, in Wasser ziemlich lösliche Silbersalz hat die Formel $C_8H_5AgO_4$. — Die bei der Zersetzung des myrons. Kali's entstehende Zuckerart ist Rechtstraubenzucker, der aus absolutem Alkohol wasserfrei krystallisirt, mit dem Schmelzpunkt 144 bis 146°; aus Wasser schiefst er in blumenkohlähnlichen, bei 86° schmelzbaren Warzen von der Formel $C_{12}H_{14}O_{14}$ an. Auch verhält er sich gegen eine alkalische Kupferoxydlösung genau wie Traubenzucker. Will und Körner heben noch die Analogie hervor, welche zwischen dem myrons. Kali oder der Myronsäure und den (mit den Glucosiden sicher verwandten) Eiweifskörpern bezüglich ihrer Zusammensetzung besteht. Beide enthalten dieselbe Anzahl von Elementen, beide sind in gewissem Sinne mit Basen verbindbare Säuren, beide enthalten einen Theil des Schwefels in der Schwefelsäureform (wie in dem Taurin), einen anderen in einer leicht Schwefelwasserstoff oder eine Schwefelcyanverbindung (wie im Speichel) bildenden Verbindungsweise; nur treten diese Verhältnisse bei der weniger complicirten Zusammensetzung der Myronsäure deutlicher hervor.

Allylenglycol. D. Woieikoff (1) versuchte, jedoch bis jetzt ohne Erfolg, die Darstellung des Allylenglycols. Das durch Einwirkung von Propylen auf Brom entstehende Product liefert durch Behandlung mit weingeistigem Kali und

(1) Zeitschr. Chem. Pharm. 1863, 161; Chem. Centr. 1863, 931.

nachherige Destillation in dem zwischen 45 bis 90° destillirenden Antheil das von Reynolds (1) entdeckte Bromür C_6H_5Br, und in dem zwischen 120 und 125° siedenden Theil die Cahours'sche Verbindung $C_6H_4Br_2$ (2). Diese letztere liefert nach dem Erhitzen mit essigs. Kali und Weingeist ein in Wasser und Alkohol lösliches, in Aether unlösliches Product, aus welchem durch Destillation mit Kali neben einem nicht flüchtigen ein zwischen 80 und 96° siedender, indessen nicht näher untersuchter Körper erhalten wurde. Aus Jodallyl erhält man, nach Woieikoff's Versuchen, durch Einwirkung von Brom neben einer grofsen Menge von Nebenproducten nur sehr wenig Tribromallyl. Es wäre noch zu untersuchen, ob die aus diesem dargestellte Bromverbindung $C_6H_4Br_2$ sich ähnlich wie die auf obigem Wege gewonnene verhält.

Glyceryl-Verbindungen. Glycerin.

E. Mulder (3) hat das Verhalten wässeriger Lösungen von Glycerin (wie sie zum Füllen der Gasuhren benutzt werden) in niedriger Temperatur untersucht. Er fand den Schmelzpunkt gefrorener Glycerinlösungen (deren Concentration durch Grade B. ausgedrückt ist) annähernd bei folgenden Temperaturen :

Glycerinlösung :	10° B.	12° B.	14° B.	15° B.
Schmelzpunkt :	— 9°	— 13°	— 18°	— 21°

Der Gefrierpunkt liegt dem Schmelzpunkt sehr nahe, vielleicht ein wenig niedriger. Die Mischungen werden beim Gefrieren durch die ganze Masse fest und in derselben ist das beim Erstarren von dem Wasser geschiedene Glycerin zwischen den Eiskrystallen eingeschlossen. — Beim Vermischen von Schnee oder feingestofsenem Eis mit Glycerin tritt eine — 10° und darunter betragende Temperaturerniedrigung ein.

J. van Deen (4) beobachtete, dafs durch Einwirkung

(1) Jahresber. f. 1850, 494. — (2) Ebendas. 496. — (3) Scheik. Onderz. III. deel, tweede stuk, Onderz. 165. — (4) Aus der Nederl. Tydschr. voor Geneesk, IV in Chem. Centr. 1863, 383.

Glycerin. des electrischen Stroms oder der Salpetersäure auf Glycerin eine optisch inactive, gährungsfähige und Kupferoxyd in alkalischer Lösung reducirende Substanz entstehe, welche Er als Zucker betrachtete. Diese Angabe ist von Huppert (1), von Kirchner und Meifsner (2), von Heynsius (3), von Perls (4) und von G. Werther (5) einer näheren Prüfung unterworfen worden, mit dem Ergebnifs, dafs sich hierbei kein Zucker bildet. Nach Huppert und Perls bilden sich bei der Einwirkung von Salpetersäure auf Glycerin aufser Glycerinsäure und den von Debus beobachteten Körpern, geringe Mengen von Ameisensäure, Blausäure, wahrscheinlich Cyanmethyl, und aldehydartige Körper, welche letztere die Reduction des Kupferoxyds bedingen. Kirchner und Meifsner fanden, dafs die durch Electrolyse oder durch Salpetersäure entstehende reducirend wirkende Substanz nicht gährungsfähig sei und dafs sie auch durch Behandlung von Glycerin mit anderen Oxydationsmitteln, namentlich mit Chromsäure sich bilde. Heynsius schreibt die reducirende Wirkung einem Oxydationsproduct zu, welches in seinem Verhalten der Glyoxylsäure entspreche und eben so beobachtete Werther, dafs bei der Electrolyse des Glycerins neben einem flüchtigen aldehydähnlichen Stoff auch ein nicht flüchtiger Körper sich bilde, welcher wie ersterer Kupfer-, Silber- und Goldlösung reducire.

Butyl- und Butylenverbindungen. Erythrit. Ueber Darstellung und Eigenschaften des Erythrits theilt de Luynes (6) Folgendes mit. Bei der Gewin-

(1) Aus dem Arch. f. Heilkunde III, 289 in Chem. Centr. 1863, 834. — (2) Aus der Zeitschr. f. ration. Med. [3] XVI, 289 in Chem. Centr. 1863, 837. — (3) Aus Nederl. Tydschr. voor Geneesk. VI, 641; Arch. f. holl. Beitr. III, 240 in Chem. Centr. 1863, 838. — (4) Aus den Königsberger med. Jahrb. III, 341 in J. pr. Chem. LXXXVIII, 148; Chem. Centr. 1863, 838; Bull. soc. chim. V, 371. — (5) J. pr. Chem. LXXXVIII, 151. — (6) Compt. rend. LVI, 803; Instit. 1863, 53, 188; Bull. soc. chim. V, 469; Ann. Ch. Pharm. CXXVIII, 330; Zeitschr. Chem. Pharm. 1863, 296; J. pr. Chem. XC, 58; Chem. Centr. 1863, 691.

Erythrit.

nung des Erythrits durch Einwirkung von Alkalien auf Erythrinsäure entsteht, aufser Orcin und Kohlensäure, bei Luftzutritt stets eine beträchtliche Menge einer harzartigen Substanz. Die Bildung dieser letzteren wird vermieden, wenn man die ausgewaschene noch feuchte Erythrinsäure in einem geschlossenen Siedegefäfs aus Blech mit einer etwas kleineren Menge gelöschten Kalks, als zur vollständigen Zersetzung erforderlich wäre, etwa 2 Stunden auf 150° erhitzt. Man filtrirt alsdann die Flüssigkeit vom kohlens. Kalk ab, läfst nach dem Verdampfen die Hauptmenge des Orcins auskrystallisiren und trennt das durch weiteres Verdampfen erhaltene Gemenge von Orcin und Erythrit mittelst Aether (1). Der Erythrit zeigt in hohem Grade die Erscheinung nach dem Schmelzen noch unterhalb seines Schmelzpunktes flüssig zu bleiben. Er verwandelt sich, mit Kalihydrat auf 240° erhitzt, unter Wasserstoffentwickelung in Oxalsäure. In concentrirter wässeriger Lösung mit Platinschwarz in Berührung gebracht, absorbirt er so energisch Sauerstoff, dafs die Masse glühend wird; in verdünnterer Lösung bildet sich, wie mit Mannit, eine Säure. Das durch Einwirkung von Jodwasserstoffsäure auf Erythrit entstehende, wie Jodbutyl zusammengesetzte Jodür (2) wirkt äufserst heftig auf essigs. Silber ein, indem neben Butylen essigs. Butyl entsteht. Letzteres siedet bei 111 bis 113° und liefert durch Behandlung mit Kali einen bei 107 bis 109° siedenden Butylalkohol, welcher verschieden ist von dem durch Gährung entstehenden, aber identisch mit dem aus dem Butylen sich ableitenden Butylalkohol. Brom wirkt schon bei gewöhnlicher Temperatur energisch darauf ein; Jod-

(1) Das nämliche Verfahren empfiehlt Luynes (aus dem Bullet. de la soc. d'encouragement in Dingl. pol. J. CLXIX, 220; Chem. Centr. 1863, 1054) auch zur fabrikmäfsigen Gewinnung des Orcins, beziehungsweise der daraus entstehenden Flechtenfarbstoffe. — (2) Jahresber. f. 1862, 479.

wasserstoff wird bei 0° in reichlicher Menge absorbirt, unter Bildung des ursprünglichen Jodürs, welches in gleicher Weise aus dem durch Gährung entstandenen Butylalkohol nicht zu erhalten ist.

Nitroerythrit. Bei einer Wiederholung der von Ihm schon früher (1) angestellten Analyse des aus einer Lösung von Erythrit (Erythroglucin) in rauchender Salpetersäure durch concentrirte Schwefelsäure gefällten *Nitroerythrits* fand Stenhouse (2) der Formel $C_8H_6(NO_4)_4O_8$ entsprechende Zahlen. Leitet man in die alkoholische, mit Ammoniak nahezu gesättigte Lösung dieser Nitroverbindung wiederholt Schwefelwasserstoff, so wird Erythrit reproducirt, welcher nach dem Abdestilliren des Weingeistes aus der durch Thierkohle entfärbten wässerigen Lösung des Rückstandes langsam herauskrystallisirt.

Butylen. Das wie oben erwähnt neben essigs. Butyl entstehende *Butylen* ist, nach Luynes (3), ein lauchartig riechendes Gas (4), welches (verdichtet) bei + 3° siedet; es brennt mit rother, blau gesäumter, rufsender Flamme, ist unlöslich in Wasser, aber löslich in Eisessig, in Alkohol und namentlich in Aether. Vermischt man die ätherische Lösung zuerst mit Alkohol, dann mit Wasser, so entweicht das Gas unter lebhaftem Aufbrausen. Von concentrirter Schwefelsäure wird das Butylen vollständig absorbirt; auf Zusatz von Wasser scheidet sich dann aus der gelben Lösung eine angenehm riechende Flüssigkeit ab. Von concentrirter Jodwasserstoffsäure wird es unter Bildung von jodwasserstoffs. Butylen rasch verschluckt; Brom erzeugt

(1) Jahresber. f. 1849, 461. — (2) Chem. Soc. J. [2] I, 299; Ann. Ch. Pharm. CXXX, 302; Chem. Centr. 1864, 47. — (3) Compt. rend. LVI, 1175; Bull. soc. chim. V, 496; Chem. News VIII, 101; Ann. Ch. Pharm. CXXIX, 200; Zeitschr. Chem. Pharm. 1863, 484; Chem. Centr. 1863, 977. — (4) Nach einer späteren Angabe von Luynes (Bull. soc. chim. VI, 166; Instit. 1864, 80; Chem. Centr. 1864, 608) erstarrt das Butylen im leeren Raum in einer Mischung von Aether und fester Kohlensäure.

damit Brombutylen, $C_8H_8Br_2$. — Die Beziehungen des Erythrits zur Butylreihe ergeben sich aus folgenden Formeln: Butylen.

Butylalkohol : (einatomig)	Butylglycol : (zweiatomig)	Butylglycerin : (dreiatomig, unbek.)	Erythrit (vieratomig)
$C_8H_{10}O_2$	$C_8H_{10}O_4$	$C_8H_{10}O_6$	$C_8H_{10}O_8$

Das Chlorhydrin des Erythrits (aus welchem möglicherweise das noch unbekannte Butylglycerin erhalten werden könnte) ist nach Luynes ein schmelzbarer weifser, in grofsen Krystallen anschiefsender Körper, von kühlend bitterem Geschmack und löslicher in Aether als der Erythrit.

Leitet man nach E. Caventou (1) die, neben Aethylen, Propylen und Butylen auch etwas Acetylen enthaltenden Kohlenwasserstoffe, welche bei der Zersetzung von Amylalkohol in einem rothglühenden Porcellanrohr entstehen, durch Brom und unterwirft dann die gebildeten Bromverbindungen der fractionirten Destillation, so geht zuerst Bromäthylen, dann Brompropylen über, während bei 150 bis 155° eine dicke schwarze (bei 155 bis 168° unter reichlicher Entwickelung von Bromwasserstoff Brombutylen liefernde) Flüssigkeit zurückbleibt. Löst man letztere (nach dem Abpressen einer schwarzen Masse zwischen Leinwand) in heifsem 33grädigem Alkohol, so erhält man beim Erkalten reichliche Nadeln oder Büschel einer weifsen, in Wasser unlöslichen, in heifsem Alkohol wie in Aether leicht löslichen Verbindung von der Formel $C_8H_6Br_4$. Dieselbe sublimirt bei langsamem Erhitzen theilweise, schmilzt zwischen 114 und 115°, erstarrt zwischen 110 und 111°, zersetzt sich bei 135 bis 140° unter Schwärzung und Entwickelung von Bromwasserstoff und liefert bei 235 bis 240° ein gelbliches, nicht erstarrendes Destillat. Alkoholische Kalilösung entzieht den Krystallen $^3/_4$ des Bromgehalts,

(1) Compt. rend. LVI, 646; Instit. 1863, 125; Bull. soc. chim. V, 162; Ann. Ch. Pharm. CXXVII, 93; Zeitschr. Chem. Pharm. 1863, 266; J. pr. Chem. LXXXIX, 317; Chem. Centr. 1863, 859.

Butylen. indem in dem Alkohol eine bromhaltige Substanz von unbestimmter Natur gelöst bleibt; mit essigs. Kali entsteht neben einer flüssigen Bromverbindung ein pulverförmiger, in Wasser, Alkohol und Aether fast unlöslicher Körper von der Zusammensetzung des zweifach-gebromten Butylens. — Aus dem wie oben angegeben erhaltenen Brombutylen, C_8H_8, Br_2, stellte Caventou, zur Vergleichung mit der obigen Bromverbindung $C_8H_6Br_4$, folgende Körper dar: 1. *Gebromtes Butylen*, C_8H_7Br; farblose, zwischen 82 und 92° übergehende Flüssigkeit. 2. *Zweifach-gebromtes Butylen*, $C_4H_6Br_2$; farblose, ohne Zersetzung bei 140 bis 150° destillirende Flüssigkeit. 3. *Einfach-gebromtes Brombutylen*, C_8H_7Br, Br_2; schweres, zwischen 208 und 215° unter Zersetzung übergehendes Oel. 4. *Zweifach-gebromtes Brombutylen*, $C_8H_6Br_2, Br_2$; weifser krystallinischer, an der Luft nicht veränderlicher und bei gewöhnlicher Temperatur nicht flüchtiger Körper, löslich in Aether und in heifsem Alkohol, theilweise flüchtig bei 120°, in höherer Temperatur ohne Schmelzung zerfallend.

Von der Vorstellung ausgehend, dafs die s. g. freien Alkoholradicale, $2C_{2n}H_{2n+1}$, bei chemischen Reactionen in dieselben Producte übergehen könnten wie die isomeren Kohlenwasserstoffe, $C_{2n}H_{2n+2}$, dafs also z. B. aus Aethyl eine Butylenverbindung sich bilden könne, behandelte Carius (1) reines (äthylenfreies) Aethylgas bei 100° in zugeschmolzenen Flaschen mit überschüssigem Brom. Es entstand neben Bromwasserstoff eine farblose, schwere, bei 155 bis 162° siedende, aber bei 200° zersetzbare Flüssigkeit von der Zusammensetzung des Butylenbromürs, $C_8H_8Br_2$, entsprechend der Gleichung: $C_8H_{10} + Br_4 = C_8H_8Br_2 + 2BrH$ (vgl. auch S. 468).

Crotonylen. Caventou (2) hat ferner den Kohlenwasserstoff, C_8H_6,

(1) In der S. 385 angef. Abhandl. — (2) Compt. rend. LVI, 712; Ann. Ch. Pharm. CXXVII, 347; Zeitschr. Chem. Pharm. 1863, 309; J. pr. Chem. XC, 46; Chem. Centr. 1863, 1086.

Crotonylen.

das *Crotonylen*, auf dem von Sawitsch (1) für das Allylen angegebenen Wege dargestellt. Er entsteht, entsprechend der Gleichung : $C_8H_7Br + C_4H_5NaO_2 = NaBr + C_4H_6O_2 + C_8H_6$, bei mehrstündigem Erhitzen von Natriumäthylat mit gebromtem Butylen auf 100°, findet sich aber nicht unter den bei der Zersetzung von Amylalkohol durch Hitze auftretenden Gasen. Das Crotonylen ist unterhalb 15° flüssig, riecht stark, schwach lauchartig, siedet gegen 18° und destillirt zwischen 18 und 24°; die Dampfdichte ist 1,868 (gef. 1,936). Brom verbindet sich bei guter Abkühlung direct damit zu einer bei 148 bis 158° unter theilweiser Zersetzung siedenden (mit dem zweifach-gebromten Butylen isomeren) Flüssigkeit $C_8H_6Br_2$, welche bei mehrtägiger Berührung mit überschüssigem Brom in eine weiſse krystallinische, an der Luft sich langsam verflüchtigende Verbindung übergeht, deren Bromgehalt der Formel $C_8H_6Br_4$ entspricht. Diese Verbindung unterscheidet sich von den aus Butylen erhaltenen isomeren Körpern darin, daſs letztere bei gewöhnlicher Temperatur auch bei längerem Liegen an der Luft sich nicht verflüchtigen.

Amyl- und Amylenverbindungen. Kohlenwasserstoffe aus Amylalkohol.

A. Wurtz (2) hat durch ein genaueres Studium der Einwirkung von Chlorzink auf Amylalkohol nachgewiesen, daſs bei diesem verwickelten Proceſs sich zwei Reihen von Kohlenwasserstoffen bilden, von welchen bis jetzt (auſser dem Tri- und Tetramylen) die folgenden Glieder erkannt wurden :

Amylen	Hexylen	Heptylen	Octylen	Nonylen	Diamylen
$C_{10}H_{10}$	$C_{12}H_{12}$	$C_{14}H_{14}$	$C_{16}H_{16}$	$C_{18}H_{18}$	$C_{20}H_{20}$
Amylwasserstoff	Hexylwasserstoff	Heptylwasserstoff	Octylwasserstoff	Nonylwasserstoff	Diamylwasserstoff
$C_{10}H_{12}$	$C_{12}H_{14}$	$C_{14}H_{16}$	$C_{16}H_{18}$	$C_{18}H_{20}$	$C_{20}H_{22}$

Zur Isolirung dieser Kohlenwasserstoffe verfährt man in folgender Weise : der Amylalkohol wird mit $1^1/_2$ Th. frisch

(1) Jahresber. f. 1861, 658. — (2) Ausführl. Bull. soc. chim. V, 300; im Ausz. Compt. rend. LVI, 1164, 1246; Instit. 1863, 283; Ann. Ch. Pharm. CXXVIII, 225; Zeitschr. Chem. Pharm. 1863, 417, 455; Chem. Centr. 1863, 917; J. pr. Chem. XCII, 280.

Kohlenwasserstoffe aus Amylalkohol.

geschmolzenem und zerriebenem Chlorzink zusammengebracht und damit nach 24 Stunden destillirt. Das von der unteren wässerigen Schichte Getrennte wird für sich rectificirt und die bei 50°, bei 50 bis 120° und oberhalb 120° übergehenden Antheile für sich aufgefangen. Letzterer enthält noch viel Amylalkohol und wird von Neuem mit Chlorzink destillirt u. s. w. Die bei 50° siedende Portion ist fast reines Amylen (1); das am wenigsten betragende, zwischen 50 und 120° siedende Destillat wird (ebenso wie das über 120° siedende) zur Ueberführung des Amylalkohols in nicht flüchtiges Natriumamylat in grofsen starken Kolben mit Natrium in Berührung gebracht und nach Beendigung der Wasserstoffentwickelung im Wasserbad erhitzt, indem man den Kolben von Zeit zu Zeit öffnet. Durch Abdestilliren im Oelbad und zahlreiche fractionirte Destillationen gewinnt man dann Producte von den Siedepunkten 50 bis 80°, 80°, 80 bis 110°, 110 bis 135° und 135 bis 150°. Diese werden nochmals mit Natrium behandelt und fractionirt destillirt. — Das *Hexylen*, $C_{12}H_{12}$, ist in der zwischen 60 und 70° siedenden Portion enthalten; es hat die Dampfdichte 2,908 (gef. 3,05 und 2,89) und bildet mit überschüssigem Brom bei guter Abkühlung eine Bromverbindung, welche bei der Destillation anfangs Hexylwasserstoff und zwischen 190 und 200° *Bromhexylen*, $C_{12}H_{12}Br_2$, liefert. Erhitzt man das so gewonnene Hexylen einige Tage mit einem grofsen Ueberschufs concentrirter Jodwasserstoffsäure im Wasserbade und destillirt das Product, so geht zwischen 60 und 70° Hexylwasserstoff und bei 145° *jodwasserstoffs. Hexylen*, $C_{12}H_{12}$, HJ, über (2). Letzteres ver-

(1) Durch Sättigen dieses Amylens mit Brom und Destilliren des mit Kali getrockneten Products läfst sich eine ziemliche Menge Amylwasserstoff (Siedep. 30°) gewinnen. Der zwischen 30 und 50° übergehende Antheil wird mit Natrium erhitzt und nochmals destillirt. — (2) Das aus Mannit bereitete jodwasserstoffs. Hexylen siedet bei 165 bis 168°. Wurtz deutet an, dafs diese Differenz in den Siedepunkten (die sich auch bei den anderen Kohlenwasserstoffen zeige) möglicher-

Kohlenwasserstoffe aus Amylalkohol.

wandelt sich bei der Behandlung mit Silberoxyd und Wasser, neben regenerirtem Hexylen, in *Hexylenhydrat*, $C_{12}H_{12}$, 2HO (Siedep. 120 bis 130°). Der wie oben angegeben erhaltene *Hexylwasserstoff*, $C_{12}H_{14}$, siedet (nach der Reinigung durch Behandlung mit Natrium, Brom und schliefslich mit Kalium) bei 60 bis 64°; die Dampfdichte ist = 2,98 (gef. 2,84). — *Heptylen*, $C_{14}H_{14}$ [Dampfdichte 3,427 (gef. 3,35 bis 3,51), Siedepunkt 80 bis 85°] und *Heptylwasserstoff*, $C_{14}H_{16}$ (Siedepunkt etwa 75°), sind in dem zwischen 80 und 100° siedenden Theil der Kohlenwasserstoffe enthalten. Durch Sättigen desselben mit Brom bei — 5° und Erhitzen des Products erhält man zuerst etwas Heptylwasserstoff, dann das nicht ohne Zersetzung destillirbare *Bromheptylen*, $C_{14}H_{14}Br_2$ (Siedep. bei 20 MM. Druck = 110°). Das Heptylen bildet mit Jodwasserstoff eine bei der Destillation zerfallende Verbindung. — *Octylen*, $C_{16}H_{16}$ [Dampfd. 3,878 (gef. 4,0); Siedep. unter 120°] und *Octylwasserstoff*, $C_{16}H_{18}$ [Dampfd. 3,947 (gef. 4,01); Siedep. 115 bis 118°; spec. Gew. 0,728 bei 0°) finden sich in der zwischen 110 und 130° siedenden Portion der Kohlenwasserstoffe. Die daraus erhaltene Bromverbindung liefert bei der Destillation unter einem Druck von 20 MM. bei 80° den Octylwasserstoff, während *Bromoctylen*, $C_{16}H_{16}Br_2$, als bernsteingelbes Liquidum zurückbleibt, das selbst im luftverdünnten Raum nicht ohne Zersetzung destillirt werden kann. Durch Erhitzen desselben mit essigs. Silber und Aether auf 100° bildet sich zwischen 240 und 245° siedendes *zweifach-essigs. Octylen*, $\left.\begin{matrix}C_{16}H_{16}\\(C_4H_3O_2)_2\end{matrix}\right\}O_4$, welches sich durch Behandlung von Bromcaprylen mit essigs. Silber ebenfalls und mit Leichtigkeit erhalten läfst. Beim Einleiten von Chlor in siedenden Octylwasserstoff bildet sich

weise auf einer *physikalischen* Isomerie beruhe, sofern eine verschiedene Anordnung der Atome innerhalb der Molecüle hier nicht wahrscheinlich sei (vgl. auch Erlenmeyer, Zeitschr. Chem. Pharm. 1868, 422).

Kohlenwasserstoffe aus Amylalkohol. zwischen 162 und 167° siedendes *Chloroctyl*, $C_{16}H_{17}Cl$. — *Nonylen*, $C_{18}H_{18}$ [Dampfd. 4,359 (gef. 4,54); Siedep. etwa 140°] und *Nonylwasserstoff*, $C_{18}H_{20}$ [Dampfd. 4,432 (gef. 4,50); Siedep. 134 bis 137°] sind in dem zwischen 135 und 150° siedenden Theil enthalten und werden ähnlich wie die vorhergehenden getrennt. Das nicht flüchtige *Bromnonylen*, $C_{18}H_{18}Br_2$, wird wie seine Verwandten durch Aetzkali leicht angegriffen unter Bildung einer bromhaltigen, von 140 bis 200° siedenden Flüssigkeit. — *Diamylwasserstoff*, $C_{20}H_{22}$ [Dampfd. 4,91 (gef. 5,05); Siedep. 155 bis 157°; spec. Gew. 0,753 bei 0°] wird durch vorsichtiges Vermischen von Diamylen mit Brom bei guter Abkühlung, Erhitzen des mit verdünntem Kali gewaschenen und entwässerten Products unter vermindertem Druck und Fractionirung des Destillats erhalten. Dieser Kohlenwasserstoff besitzt alle Eigenschaften des Amyls, $2\,C_{10}H_{11}$; er verwandelt sich durch Behandlung mit Chlor in der Siedehitze in *Diamylchlorür*, $C_{20}H_{21}Cl$ (Siedep. 190 bis 200°). Wurtz deutet an, dafs bei der Einwirkung von Chlorzink auf Amylalkohol aufser den oben angeführten Kohlenwasserstoffen noch andere nicht weiter untersuchte sich bilden. Durch fractionirte Destillation wurde ein weiterer, zwischen Diamylen und Triamylen liegender (Siedep. 178 bis 184°) gewonnen, dessen Zusammensetzung und Dampfdichte der Formel $C_{24}H_{24}$ entsprach. Ihre Entstehung hält Er für das Resultat tief greifender secundärer Zersetzungen, bei welchen die Bruchstücke des Amylens, wie dieses unter sich, zu neuen complicirteren Kohlenwasserstoffen zusammentreten.

Reines Amylen verwandelt sich, nach Berthelot (1), bei 40 stündigem Erhitzen mit Chlorzink ohne alle Gasentwickelung in Diamylen und in condensirtere Kohlen-

(1) Compt. rend. LVI, 1242; Bull. soc. chim. V, 461; Ann. Ch. Pharm. CXXVIII, 311; Zeitschr. Chem. Pharm. 1863, 442; Chem. Centr. 1863, 824; J. pr. Chem. XCII, 290.

wasserstoffe, deren Siedepunkt bis zum Dunkelrothglühen steigt (1). Der Uebergang des Amylens in die polymeren Formen erfolgt rascher beim Vermischen desselben mit concentrirter Schwefelsäure, wo sich unter Wärmeentwickelung (als alleiniger Ursache der Umwandlung des Kohlenwasserstoffs) zwei Schichten bilden, von denen die untere neben Schwefelsäure eine mit Amylschwefelsäure isomere und eine beständigere, der Isäthionsäure analoge Säure enthält. Die obere Schichte enthält die condensirteren Kohlenwasserstoffe (Diamylen u. s. w.) und eine geringe Menge einer gepaarten Schwefelsäure. Auch das mittelst Chlorzink aus Amylalkohol erhaltene Diamylen geht beim Mischen mit Schwefelsäure theilweise in schwerer flüchtige Kohlenwasserstoffe über. Intermediäre, zwischen dem Amylen und Diamylen stehende Kohlenwasserstoffe bilden sich nach Berthelot bei den vorstehenden Reactionen nicht und Er vermuthet, dafs die von Wurtz bei der Einwirkung von Chlorzink auf Amylalkohol erhaltenen intermediären Kohlenwasserstoffe $C_{12}H_{12}$ und $C_{14}H_{14}$ von anderen Alkoholen (Caproyl- und Oenanthyl-Alkohol) abstammen, welche durch fractionirte Destillation nicht abgeschieden werden können (2). Den Kohlenwasserstoff $C_{16}H_{16}$ (als von Butylalkohol abstammend) hält Berthelot für *Dibutylen*, $2 C_8H_8$, und den Kohlenwasserstoff $C_{18}H_{18}$ (als von Butyl- und Amylalkohol abstammend) für *Butamylen*, C_8H_8, $C_{10}H_{10}$. — Das Diamylen vereinigt sich nach Berthelot ebenfalls mit Salzsäure, aber die Verbindung scheint weniger beständig zu sein, als die entsprechenden der normalen Kohlenwasserstoffe $C_{2n}H_{2n}$. Er hält es für wahrscheinlich, dafs das Diamylen $(C_{10}H_{10})_2$ von dem isomeren, mit Aethylen homologen Kohlenwasserstoff sich auch darin unterscheidet, dafs es sich bei gewissen Reactionen unter Bildung von Amylen-Derivaten

Kohlenwasserstoffe aus Amylalkohol.

(1) Vgl. Bauer im Jahresber. f. 1861, 659. — (2) Vgl. S. 61.

Kohlenwasserstoffe aus Amylalkohol.

spaltet. Das von Wurtz (vgl. S. 493) durch Einwirkung von Zinkäthyl auf Jodallyl dargestellte Amylen, $C_{10}H_{10}$, hält Berthelot für Aethylenpropylen, C_6H_6, C_4H_4, sofern Wurtz daraus durch Behandlung mit Jodwasserstoff etwas Jodäthyl erhielt (1).

Um den Werth der von Berthelot bezüglich der Bildung intermediärer Kohlenwasserstoffe aus Amylalkohol erhobenen Bedenken näher zu prüfen, unterwarf Wurtz (2) 6 Kilogrm. käuflichen Amylalkohol der fractionirten Destillation. Es wurden daraus nur 30 Grm. (1/2 pC.) Hexylalkohol gewonnen. Andererseits lieferte 1 Kilogrm. reiner Amylalkohol durch Zersetzung mit 2 Kilogrm. Chlorzink 135 Grm. Amylen (Siedepunkt 35 bis 50°) und 8 Grm. eines hauptsächlich aus Hexylen bestehenden Kohlenwasserstoffs (Siedepunkt 55 bis 75°). Der reine Amylalkohol müfste danach 6 pC. Hexylalkohol enthalten haben, während im rohen nur 1/2 pC. gefunden wurde. Durch Destillation von Chlorzink mit einem Gemenge von Methyl- oder Aethylalkohol und Amylalkohol wurden keine entscheidenden Resultate erhalten.

Amylenhydrat.

Wurtz (3) hat ferner die Eigenschaften des aus jodwasserstoffs. Amylen mit Silberoxyd erhaltenen, dem Amylalkohol isomeren Amylenhydrats (4) näher ermittelt. Dasselbe zerfällt bei mehrstündigem Erhitzen auf 200° in

(1) Wurtz (Bull. soc. chim. V, 462) läfst, wie schon S. 493 erwähnt, die Frage unentschieden, ob dieser Kohlenwasserstoff identisch oder nur isomer mit Amylen ist. Nach seiner Bildungsweise hält Er es für wahrscheinlicher, dafs derselbe als Aethylallyl, C_4H_5, C_6H_5, zu betrachten sei und nicht als Aethylenpropylen, weil in letzterem Fall neben Jodäthyl auch jodwasserstoffs. Propylen entstehen müsse, welches nicht aufzufinden war. — (2) Compt. rend. LVII, 392; Bull. soc. chim. V, 463; Ann. Ch. Pharm. CXXVIII, 316; Zeitschr. Chem. Pharm. 1863, 695; Chem. Centr. 1863, 922. — (3) Compt. rend. LVI, 715; Instit. 1863, 113; Ann. Ch. Pharm. CXXVII, 286; Zeitschr. Chem. Pharm. 1863, 287; J. pr. Chem. XC, 246; Chem. Centr. 1863, 602. — (4) Vgl. Jahresber. f. 1862, 448.

Amylen und Wasser; durch Jodwasserstoffsäure schon bei gewöhnlicher Temperatur unter Bildung von bei 130° siedendem jodwasserstoffs. Amylen; mit Chlorwasserstoffsäure entsteht (bei 0°) chlorwasserstoffs. Amylen, dessen Siedepunkt um etwa 10° tiefer liegt als der des Chloramyls. Beim Vermischen von 2 At. Brom mit 1 Mol. Amylenhydrat in sehr niedriger Temperatur entsteht eine rothe Flüssigkeit, welche sich, sowie sie die gewöhnliche Temperatur annimmt, in Bromamylen und Wasser umsetzt; als secundäres Product entsteht etwas Bromwasserstoff. Mit Chlor bildet sich, neben anderen chlorhaltigen Producten (vermuthlich Chloramylen und seinen Derivaten), in Folge secundärer Einwirkung der entstandenen Salzsäure, chlorwasserstoffs. Amylen. Beim längeren Erhitzen von Amylenhydrat mit Essigsäure auf 100° erhält man Amylen neben sehr wenig (bei 125° siedendem) essigs. Amylen. Natrium löst sich im Amylenhydrat unter Entwickelung von Wasserstoff zu einer farblosen, halb durchscheinenden, schmelzbaren und der Formel $C_{10}H_{10}, NaHO_2$ entsprechenden Masse, aus welcher durch Einwirkung von jodwasserstoffs. Amylen nach der Gleichung : $C_{10}H_{10}, NaHO_2 + C_{10}H_{10}, HJ = C_{10}H_{10} + C_{10}H_{10}, H_2O_2 + NaJ$, Amylen, Amylenhydrat und Jodnatrium entsteht. Wasser scheidet aus der Natriumverbindung wieder Amylenhydrat ab. Jodwasserstoffs. Amylen zerfällt mit Natrium vollständig in Amylen, Wasserstoff und Jodnatrium (Jodamyl liefert unter diesen Umständen bekanntlich das bei 158° siedende Amyl). Mit alkoholischer Kalilauge bildet sich Amylen neben Jodkalium; mit Ammoniak findet analoge Zersetzung statt, aber gleichzeitig bildet sich eine Base von der Zusammensetzung des Amylamins. Die Amylenderivate unterscheiden sich demnach von den entsprechenden isomeren Amylverbindungen wesentlich darin, dafs aus ersteren mit grofser Leichtigkeit Amylen abgeschieden wird. — Caproylen (Hexylen) bildet nach Wurtz mit Jodwasserstoffsäure die Verbindung $C_{12}H_{12}, HJ$, welche Amylenhydrat.

Amylenhydrat. mit Silberoxyd und Wasser, neben regenerirtem Caproylen, das bei 130° siedende Caproylenhydrat, $C_{12}H_{12}, H_2O_2$, liefert. Caprylen (Octylen) vereinigt sich ebenfalls mit Jodwasserstoff, aber die Verbindung giebt mit Silberoxyd keinen sauerstoffhaltigen Körper, sondern nur Caprylen.

Berthelot (1) hat Versuche angestellt, um zu ermitteln, ob das Amylenhydrat sich wirklich wie ein Alkohol verhalte. Dasselbe bildet sich zwar durch Einwirkung von Schwefelsäure auf Amylen, aber nur in geringer Menge; fast die ganze Quantität des letzteren verwandelt sich dabei in die polymeren Formen oder in eine der Isäthionsäure analoge Säure. Salzs. Amylen, $C_{10}H_{10}$, HCl, erhält man dagegen leicht und schon in der Kälte durch Auflösen des Amylens in 4 Vol. wasserfreiem, mit salzs. Gas gesättigtem Alkohol, Verdünnen mit Wasser nach 24 Stunden und Destillation der aufschwimmenden Schicht. Dieselbe riecht ähnlich dem Chloräthylen, siedet bei 85° und zerfällt (bei 80 bis 100stündigem Erhitzen auf 120 bis 150°) mit wässerigem Kali in Amylen als Hauptproduct und Amylenhydrat als Nebenproduct; mit benzoës. Natron entsteht Amylen und viel benzoës. Amyl, mit essigs. Natron etwas mehr Amylen und essigs. Amyl. Bei Anwendung von benzoës. Natron unter Zusatz von Alkohol wurden Amylen, Aether, etwas Amylenhydrat und benzoës. Aethyl erhalten. Das aus gewöhnlichem Amylalkohol abstammende Chloramyl liefert mit Kalihydrat ebenfalls Amylen, mit benzoës. Natron viel benzoës. Amyl, neben wenig Amylen, und mit essigs. Natron etwas Amylen und essigs. Amyl, aus welchem wieder Amylalkohol von den ursprünglichen Eigenschaften erhalten werden konnte. Das künstlich dargestellte Amylenhydrat bildet demnach mit Sauerstoff- und Wasserstoffsäuren ebensowohl Aether-

(1) Compt. rend. LVI, 700; Ann. Ch. Pharm. CXXVII, 69; Zeitschr. Chem. Pharm. 1863, 291; J. pr. Chem. XC, 244; Chem. Centr. 1863, 662.

arten, wie der durch Gährung entstehende Amylalkohol, und ebenso zeigen die Wasserstoffsäureäther ein Verhalten, welches sich nur darin unterscheidet, dafs das Amylen aus den Verbindungen des künstlichen Alkohols in gröfserer Menge auftritt. Das aus dem Kohlenwasserstoff $C_{10}H_{12}$ abgeleitete Chlorür, $C_{10}H_{11}Cl$, nähert sich seinem Siedepunkt nach mehr dem Chloramyl aus Gährungs-Amylalkohol, ebenso wie das aus dem Kohlenwasserstoff $C_{12}H_{14}$ dargestellte Chlorcaproyl, $C_{12}H_{13}Cl$, sofern letzteres nach Berthelot beim Erhitzen mit essigs. Natron in Caproylen und vorwaltendes essigs. Caproyl zerfällt. — Wurtz (1) hebt bezüglich dieser Beobachtungen Berthelot's hervor, dafs Er selbst schon die Umwandlung des jodwasserstoffs. Amylens durch essigs. Silber in Amylen und in eine dem essigs. Amyl isomere, aber nicht wie dieses riechende Flüssigkeit beschrieben habe und dafs demnach aus seinen eigenen Versuchen schon die Eigenschaft des Amylenhydrats hervorgehe, den zusammengesetzten Aethern analoge Verbindungen zu bilden. Auch habe Berthelot das aus Amylen dargestellte chlorwasserstoffs. und bromwasserstoffs. Amylen als mit Chlor- und Bromamyl identische Körper und ebenso das Amylenhydrat nicht als wesentlich verschieden von dem gewöhnlichen Amylalkohol, sondern nur als eine wahrscheinlich optisch-inactive Modification betrachtet. — Berthelot (2) bemerkt hierzu, dafs Er nicht beabsichtigt habe, die schon von Würtz bewiesene Isomerie darzuthun, wohl aber nachzuweisen, dafs das chlorwasserstoffs. Amylen und das Chloramyl sich nicht durch die Natur, sondern nur durch die relative Menge der Zersetzungsproducte unterschieden und dafs

Amylenhydrat.

(1) Compt. rend. LVI, 798; Instit. 1863, 188; Ann. Ch. Pharm. CXXVII, 236; Zeitschr. Chem. Pharm. 1863, 298; J. pr. Chem. XC, 248; Chem. Centr. 1863, 664. — (2) Compt. rend. LVI, 844; Instit. 1863, 188; Bull. soc. chim. V, 508; Ann. Ch. Pharm. CXXVII, 237; Zeitschr. Chem. Pharm. 1863, 306; J. pr. Chem. XC, 250; Chem. Centr. 1863, 665.

auch das Amylenhydrat sich analog dem Amylalkohol und als wahrer Alkohol verhalte.

Biamylenhydrat.

Bei der Behandlung von jodwasserstoffs. Amylen mit feuchtem Silberoxyd entsteht, nach einer weiteren Mittheilung von Wurtz (1), neben Amylen und Amylenhydrat ein bei 163° siedender Körper in bald gröfserer bald geringerer Menge. Derselbe bildet eine aromatisch riechende, in Wasser unlösliche Flüssigkeit von dem spec. Gew. 0,909 bei 0°. Er hat die Zusammensetzung des Amyläthers, $C_{20}H_{22}O_2$, ist jedoch damit nicht identisch, sondern isomer. Wurtz bezeichnet ihn als *Biamylenhydrat*, $\left.\begin{matrix}C_{10}H_{10}\\ C_{10}H_{10}\end{matrix}\right\}H_2O_2$, um anzudeuten, dafs er die Elemente von 2 Mol. Amylen und von 1 Mol. Wasser enthält und um denselben von dem ($C_{20}H_{20}$ enthaltenden) Diamylen- oder Paramylenhydrat zu unterscheiden. Das Biamylenhydrat verhält sich zum Amyloxyd (Amyläther) wie das Amylenhydrat zum Amylalkohol. Mit Jodwasserstoffsäure zerfällt es in jodwasserstoffs. Amylen und in Wasser; bei längerem Erhitzen für sich auf 180 bis 200° in Amylen und Amylenhydrat. — *Essigs. Amylen*, $C_{10}H_{10}$, $C_4H_4O_4$, wie es durch Einwirkung von jodwasserstoffs. Amylen auf ein erkaltetes Gemisch von essigs. Silber und Aether sich bildet, ist eine vollkommen neutrale, gegen 125° siedende Flüssigkeit, die bei längerem Erhitzen auf 200° gröfstentheils in Amylen und Essigsäure zerfällt. Es erklärt sich hieraus, warum diese Verbindung durch Erhitzen von Essigsäure mit Amylen nicht erhalten werden kann. *Chlorwasserstoffs. Amylen*, $C_{10}H_{10}$, HCl, siedet gegen 90° und hat bei 0° das spec. Gew. 0,883; die Bestimmung der Dampfdichte bei 193° ergab die Zahl 3,58 (ber. 3,688); bei sehr hohen Temperaturen (291° und darüber) erhält man Zahlen, die

(1) Compt. rend. LVII, 479; Bull. soc. chim. V, 502; Zeitschr. Chem. Pharm. 1863, 559; Ann. Ch. Pharm. CXXIX, 365; Chem. Centr. 1864, 232; J. pr. Chem. XCII, 17.

etwa halb so grofs sind, sofern unter diesen Umständen die Verbindung vollständig in Amylen und in Chlorwasserstoff zerfällt. Beim Erkalten findet wieder eine theilweise Vereinigung beider statt (vgl. auch S. 514).

Amylenoxychlorid.

Amylen löst sich nach Carius (1) leicht in wässeriger unterchloriger Säure unter Bildung von Amylenoxychlorid, $C_{10}H_{11}ClO_2$ (Amylenchlorhydrat oder auch chlorwasserstoffs. Amylglycol), das sich nach folgendem Verfahren leicht darstellen läfst. Man fügt einer Lösung von unterchloriger Säure von 1 bis 2 pC. Gehalt, der auch Quecksilberoxychlorid und überschüssiges Quecksilberoxyd beigemengt ist, in einem mit eingeschliffenem Stöpsel versehenen Gefäfse allmälig etwas mehr als 1 Mol. Amylen auf 2 At. des angewendeten Chlors unter Abkühlung und öfterem Schütteln zu. Nach dem Verschwinden des Geruchs der unterchlorigen Säure wird die wässerige Lösung des Amylenoxychlorids filtrirt, durch Schwefelwasserstoff von gelöstem Quecksilber befreit und nach dem Neutralisiren mit kohlens. Natron mit Aether geschüttelt. Die ätherische, mittelst kohlens. Kali entwässerte Lösung hinterläfst nach dem Verjagen des Aethers im Wasserbad das Amylenoxychlorid als farbloses, durch Stehen über Schwefelsäure und einmalige Destillation zu reinigendes Liquidum. Es riecht stark, an Valeriansäure erinnernd, ist schwerer als Wasser und leicht darin löslich. Durch Salze wird es aus der wässerigen Lösung gefällt. Es destillirt leicht mit Wasserdämpfen über, siedet im ganz reinen Zustande bei 155° und hat die Dampfdichte 4,245 (gef. 4,218). Es löst reichlich Quecksilberchlorid und läfst sich aus dieser Lösung durch Destillation nicht ohne Zersetzung trennen, sofern beim Erhitzen (auch der wässerigen Lösung) Quecksilberchlorür entsteht. Durch Kalilauge wird es in Chlorkalium und Amylenoxyd zersetzt.

(1) In der S. 385 angef. Abhandl.

Hexyl- und Hexylenverbindungen.

J. A. Wanklyn und E. Erlenmeyer (1) haben Näheres mitgetheilt über die im Jahresbericht f. 1861, 731 nach vorläufigen Notizen erwähnten, aus Mannit entstehenden Hexyl- (oder Caproyl-)Verbindungen. Dieselben sind nicht identisch, sondern nur isomer mit den Hexylverbindungen, welche aus dem eigentlichen, von Cahours und Pelouze (2) dargestellten Hexylalkohol hervorgehen; sie verhalten sich zu letzterem wie die Wurtz'schen Amylenverbindungen (3) zu dem eigentlichen Amylalkohol und seinen Derivaten. Wanklyn und Erlenmeyer bezeichnen die aus dem Mannit sich bildenden Körper als β Hexylverbindungen. — *β Hexyljodür*, $C_{12}H_{13}J$, wird durch Destillation von (nicht mehr als 24 Grm.) Mannit mit (300 CC.) bei 126° siedender Jodwasserstoffsäure in einem raschen Kohlensäurestrom erhalten. Die übergehende schwere Flüssigkeit wird, nach dem Waschen mit schwefligs. Natron und mit Wasser, in einem Strom von Wasserdampf destillirt und bildet dann ein farbloses, wie Jodamyl riechendes Liquidum von dem spec. Gew. 1,4447 bei 0° und 1,3812 bei 50°, wonach der Expansionscoëfficient für 50° = 0,0460 (etwa 1/4 von dem der Gase) ist. Es siedet unter dem Druck von 0,752 M. bei 167°,5, indem dabei nur ein geringer Theil (1 bis 2 pC.) sich zersetzt. Bevor das Product durch Destillation im Wasserdampf gereinigt ist, erleidet es beim Sieden eine weit stärkere Zersetzung. Am Licht färbt sich das β Hexyljodür nur sehr langsam; beim Erhitzen in einer zugeschmolzenen Röhre auf 230° zerfällt es nach und nach unter Abscheidung von Jod, aber ohne Gasentwickelung. Es ist fast

(1) Chem. Soc. J. [2] I, 221; Zeitschr. Chem. Pharm. 1863, 274; Arch. Pharm. [2] CXVI, 111; im Ausz. Ann. ch. phys. [3] LXVIII, 503; Chem. Centr. 1863, 657; J. pr. Chem. LXXXIX, 428; Bull. soc. chim. V, 564. — (2) Jahresber. f. 1862, 410 und S. 527 dieses Berichts. — (3) Auch Wurtz (Bull. soc. chim. V, 566) betrachtet die oben beschriebenen Hexylverbindungen als die wahren Homologen des Amylenhydrats und jodwasserstoffs. Amylens.

Hexyl- und Hexylenverbindungen.

unlöslich in Wasser, löslich in starker Essigsäure und in Aether, mischbar mit etwa dem gleichen Vol. absoluten Alkohols. Bei gelindem Erwärmen mit alkoholischer Kalilauge zerfällt es der Hauptmasse nach in Hexylen, Wasser und Jodkalium; mit Wasser entsteht bei etwa 190° ebenfalls Hexylen, neben Jodwasserstoff, jedoch bleibt stets auch bei Erneuerung des Wassers ein Theil des Hexyljodürs unzersetzt. Mit 4 Vol. concentrirter Essigsäure auf 160° erhitzt, erfolgt keine Zersetzung; erwärmt man aber eine Mischung von Essigsäure, essigs. Blei und Hexyljodür in einer Retorte, so entsteht neben Hexylen eine reichliche Menge von Jodblei. In Berührung mit Quecksilber dem Sonnenlicht ausgesetzt bildet sich, wahrscheinlich nach der Gleichung : $2\,C_{12}H_{13}J + Hg_2 = Hg_2J_2 + C_{12}H_{12} + C_{12}H_{14}$, Jodquecksilber und eine bei etwa 70° siedende Flüssigkeit. Durch Einwirkung von Natrium bei 100° entsteht dieselbe Flüssigkeit, neben viel Wasserstoff, nach den Gleichungen : $2\,C_{12}H_{13}J + Na_2 = C_{12}H_{12} + C_{12}H_{14} + 2\,NaJ$ und $2\,C_{12}H_{13}J + Na_2 = 2\,C_{12}H_{12} + H_2 + 2\,NaJ$. Oxals. Silber (lufttrocken oder in Berührung mit Wasser oder Aether) liefert neben freier Oxalsäure und Jodsilber eine reichliche Menge von Hexylen : $2\,C_{12}H_{13}J + C_4Ag_2O_8 = C_4H_2O_8 + 2\,AgJ + 2\,C_{12}H_{12}$. Gleichzeitig tritt in Folge einer anderen Reaction etwas Hexylalkohol auf. Mit Zink und Wasser (oder Alkohol) zerfällt das Hexyljodür bei 160 bis 170° in Hexylen und in Hexylwasserstoff. Mit Silberoxyd und Wasser zerfällt ein Theil nach der Gleichung : $2\,C_{12}H_{13}J + Ag_2O_2 = 2\,C_{12}H_{12} + 2\,HO + 2\,AgJ$, unter Bildung von Hexylen; ein anderer Theil liefert Hexylalkohol : $C_{12}H_{13}J + AgHO_2 = C_{12}H_{14}O_2 + AgJ$, und ein dritter giebt Hexyläther : $2\,C_{12}H_{13}J + Ag_2O_2 = (C_{12}H_{13})_2O_2 + 2\,AgJ$. Stets bleibt auch hier ein Theil Hexyljodür unzersetzt. Beim vorsichtigen Vermischen von 6 Th. Brom mit 10,6 Th. Hexyljodür wird unter heftiger Einwirkung Jod abgeschieden und es entsteht eine Flüssigkeit (von dem spec.

Hexyl- und Hexylenverbindungen.

Gew. 1,375 bei 11°), welche wahrscheinlich ein Gemenge von $C_{12}H_{12}Br_2$ mit $C_{12}H_{13}Br$ ist. — Das *Hexylen*, $C_{12}H_{12}$, wie es durch Erhitzen des Jodürs mit Kali und Alkohol auf 100° erhalten wird, ist eine leicht bewegliche, wie Amylen riechende Flüssigkeit von dem Siedepunkt 68 bis 70° und der Dampfdichte 2,9022 (gef. 2,88 und 2,97). Mit Schwefelsäure (99,3 pC. SHO_4 enthaltend) mischt sich das Hexylen unter starker Erhitzung und Entwickelung von schwefliger Säure. Beim Verdünnen mit Wasser scheidet dann die rothbraune Mischung ein dickes Oel von der Zusammensetzung des Parahexylens ab. Schüttelt man dagegen das Hexylen mit Schwefelsäure, welche mit $^1/_3$ Vol. Wasser verdünnt ist, so bildet sich nach und nach Hexylschwefelsäure und durch Wasser wird nun aus der gelben Lösung kein Parahexylen, sondern β Hexylalkohol abgeschieden; die wässerige Lösung enthält indessen noch Hexylschwefelsäure. Erhitzt man Hexylen mit Jodwasserstoffsäure (Siedep. 126°) einige Stunden auf 170°, so entsteht wieder β Hexyljodür. Bromwasserstoffsäure (von dem spec. Gew. 1,37) scheint sich nur langsam mit Hexylen zu verbinden. — *Hexylenbromür*, $C_{12}H_{12}Br_2$, entsteht unter sehr heftiger Reaction beim Zusammenbringen von Hexylen mit einem geringen Ueberschufs an Brom. Das durch Schütteln mit verdünntem Kali gereinigte Product ist ein schweres Oel, welches mit gewissen unorganischen Salzen krystallinische Verbindungen eingeht. — Den β *Hexylalkohol*, $C_{12}H_{14}O_2$, erhält man entweder durch Behandlung von Hexyljodür mit Silberoxyd und Wasser, oder zweckmäfsiger durch Schütteln von Hexylen mit dem gleichen Vol. Schwefelsäure (etwa 87 pC. SHO_4 enthaltend). Nach einer Stunde wird die Flüssigkeit mit 20 bis 30 Vol. Wasser verdünnt und der Destillation unterworfen. Der übergegangene ölartige, nicht entfernt nach Fuselöl riechende Alkohol ist mit entwässertem Kupfervitriol zu trocknen. Er siedet unter dem Druck von 0,755 M. bei 137° und hat das spec. Gew. bei 0° =

0,8327; bei 16° = 0,8209; bei 99° = 0,7482. 100 Vol. von 0° dehnen sich demnach auf etwa 112 Vol. von 100° aus. Mit Natrium entsteht unter Wasserstoffentwickelung eine bei 100° gallertartige, bei gewöhnlicher Temperatur feste Masse, welche bei Behandlung mit Wasser wieder den Alkohol giebt. Vermischt man unter guter Abkühlung den β Hexylalkohol mit 2 Vol. concentrirter Schwefelsäure, so scheidet die Lösung nach 24 Stunden auf Zusatz von Wasser Parahexylen als ölartiges Liquidum ab; die wässerige Lösung enthält dann keine Spur Hexylschwefelsäure. Bei kürzerer Einwirkung oder mit schwächerer Säure entsteht dagegen *Hexylschwefelsäure*, $C_{12}H_{13}, H, S_2O_8$. Am besten erhält man diese Säure durch Schütteln von Hexylen mit Schwefelsäure (von 87 pC. SHO_4) und Verdünnen der Lösung mit 5 Vol. Wasser. Die von dem aufschwimmenden Hexylalkohol getrennte Flüssigkeit liefert durch geeignete Behandlung die in Alkohol löslichen Salze $C_{12}H_{13}KS_2O_8$ und $C_{12}H_{13}BaS_2O_8$. Der durch Einwirkung von feuchtem Silberoxyd auf das Jodür entstehende β *Hexyläther*, $(C_{12}H_{13})_2O_2$, ist ein gelbliches, dickes, zwischen 203°,5 und 208°,5 siedendes Liquidum, welches von beigemengtem Jodür nur schwierig durch längeres Erhitzen im Kohlensäurestrom zu befreien ist. β *Hexylwasserstoff*, $C_{12}H_{14}$, bildet sich beim Erhitzen von Hexyljodür mit Zink und Alkohol und wird von beigemengtem Hexylen durch Schütteln mit concentrirter Schwefelsäure oder durch Behandlung mit Brom getrennt. Er siedet bei 68°,5 bis 70° unter dem Druck von 0,753 M. und hat das spec. Gew. 0,6645 bei 16°,5. Von Brom oder Chlor wird dieser Kohlenwasserstoff nur schwierig angegriffen. — *Essigs. Hexyl*, $C_{16}H_{16}O_4$, erhält man, nach Erlenmeyer und Wanklyn (1), durch Destillation der Auflösung von Hexylen oder Hexylalkohol in Schwefelsäure mit 8 bis 10

Hexyl- und Hexylenverbindungen.

(1) Zeitschr. Chem. Pharm. 1864, 101; Chem. News IX, 209.

Hexyl- und Hexylenverbindungen.

Vol. Eisessig als farblose, in Wasser unlösliche, nach Palmrosenöl riechende Flüssigkeit. Es siedet bei 155 bis 157° unter dem Druck von 0,787 M., hat das spec. Gew. 0,8778 bei 0°, 0,8310 bei 50° und den Ausdehnungscoëfficienten 0,0563 für 50°. Durch weingeistige Kalilösung (oder durch eine Lösung von Natrium in Hexylalkohol) wird es vollkommen in essigs. Kali und Hexylalkohol zerlegt, ohne dafs dabei Hexylen entsteht. Beim Erhitzen für sich auf 220° erleidet es nicht die geringste Veränderung. Diefs spricht nicht für die von Wurtz vermuthete Homologie des β Hexylalkohols mit dem Amylenhydrat. — Durch Einwirkung von zweifach-chroms. Kali und verdünnter Schwefelsäure verwandelt sich der β Hexylalkohol, nach einer weiteren Mittheilung von Wanklyn und Erlenmeyer (1), in β Hexylaldehyd und bei weiterer Oxydation (ohne Bildung von Capronsäure) in Buttersäure, Kohlensäure und Wasser. Fügt man der erhitzten Mischung von zweifach-chroms. Kali und Schwefelsäure nach und nach β Hexylalkohol zu, so geht unter heftiger Einwirkung β *Hexylaldehyd*, $C_{12}H_{12}O_2$, als scharf und durchdringend riechendes Oel über, welches durch nochmalige Destillation mit dem chroms. Salz und Schwefelsäure, Schütteln mit wässerigem Kali und Entwässern mit kohlens. Kali gereinigt wird, Der β Hexylaldehyd siedet constant bei 127° (bei 0,761 M. B.); sein spec. Gew. ist bei 0° = 0,8298, bei 50° = 0,7846; der Expansionscoëfficient für 50° also = 0,0576. Er bildet mit zweifach-schwefligs. Natron eine feste Verbindung, welche durch siedendes Wasser unter Abscheidung des Aldehyds zersetzt wird. Er nimmt an der Luft keinen Sauerstoff auf, reducirt nicht salpeters. Silberoxydammoniak und läfst sich durch Natriumamalgam weder in Hexylalkohol noch durch Oxydation in Capronsäure verwandeln. Bei wieder-

(1) Chem. Soc. J. [2] I, 807; Ann. ch. phys. [4] I, 254; Chem. Centr. 1864, 28, 421; ausführl. Zeitschr. Chem. Pharm. 1863, 564.

holter Destillation mit zweifach-chroms. Kali und Schwefelsäure spaltet sich derselbe in Buttersäure, Essigsäure, Kohlensäure und Wasser, deren Verhältnifs je nach den Bedingungen ein veränderliches ist. Erlenmeyer und Wanklyn deuten noch an, dafs der β Hexylaldehyd möglicherweise mit Williamson's Methylvaleryl (1) oder mit Friedel's (2) Aethylbutyryl identisch sei und dafs vielleicht eine Beziehung desselben zum Traubenzucker existire, erkennbar in nachstehenden Formeln : Hexyl- und Hexylenverbindungen.

Aethylbutyryl	Methylvaleryl	Traubenzucker		
C_4H_5	C_2H_3	$C_4H_3(HO_2)_3$		$C_2H_2(HO_2)$
C_2O_2	C_2O_2	C_2O_2	oder	C_2O_2
C_6H_7	C_8H_9	$C_6H_4(HO_2)_3$		$C_8H_5(HO_2)_4$.

Durch Einwirkung von salzs. Gas auf β Hexylalkohol bei 100° entsteht ein bei 120° siedendes Chlorür $C_{12}H_{13}Cl$, welches mit weingeistigem Kali unter Bildung von Hexylen zerfällt.

J. Pelouze und A. Cahours (3) haben Ihre schon im Jahresber. f. 1862, 410 vorläufig erwähnte Untersuchung der in den amerikanischen Steinölen enthaltenen Kohlenwasserstoffe nun ausführlich veröffentlicht. Durch fractionirte Destillation, successive Behandlung der Destillate mit concentrirter Schwefelsäure, kohlens. Natron und Kohlenwasserstoffe des amerikanischen Steinöls.

(1) Jahresber. f. 1851, 512. — (2) Jahresber. f. 1858, 295. — (3) Ausführl. Ann. ch. phys. [4] I, 5; vorl. Anzeigen bezüglich der acht ersten Kohlenwasserstoffe und der aus dem Caproylalkohol sich ableitenden Verbindungen : Compt. rend. LVI, 505; Instit. 1863, 89; Bull. soc. chim. V, 228; Ann. Ch. Pharm. CXXVII, 190; Zeitschr. Chem. Pharm. 1863, 225; J. pr. Chem. LXXXIX, 359; Chem. Centr. 1863, 680; bezüglich der vier letzten Kohlenwasserstoffe : Compt. rend. LVII, 62; Instit. 1863, 228; Bull. soc. chim. V, 408; N. Arch. ph. nat. XVII, 386; Ann. Ch. Pharm. CXXIX, 87; Zeitschr. Chem. Pharm. 1863, 459; J. pr. Chem. XCI, 98; Chem. Centr. 1863, 632; 1864, 329. Um gröfsere Vollständigkeit und Uebersichtlichkeit zu erzielen, sind die schon im Jahresber. f. 1862, 410 enthaltenen vorläufigen Angaben über Caproylwasserstoff und seine Derivate dem obigen Bericht nochmals einverleibt.

Kohlenwasserstoffe des amerik. Steinöls.

Chlorcalcium und schliefsliche Rectification über Natrium wurden die nachstehenden Glieder der Sumpfgas-Reihe $C_{2n}H_{2n+2}$ isolirt :

	Formel	Spec. Gew. im flüssigen Zustand	Siedepunkt	Dampfdichte gef.	Dampfdichte berechn.
Butylwasserstoff	C_8H_{10}	0,600 b. 0°	gegen 0°	—	—
Amylwasserstoff	$C_{10}H_{12}$	0,628 b. 18°	30°	2,557	2,535
Caproylwasserstoff	$C_{12}H_{14}$	0,669 —	68°	3,055	3,029
Oenanthylwasserstoff	$C_{14}H_{16}$	0,699 bei 16°	92-94°	3,600	3,521
Caprylwasserstoff	$C_{16}H_{18}$	0,726 bei 15°	116-118°	4,010	4,015
Pelargylwasserstoff	$C_{18}H_{20}$	0,741 —	136-138°	4,541	4,508
Rutylwasserstoff	$C_{20}H_{22}$	0,757 b. 16°	158-162°	5,040	5,001
Undecylwasserstoff	$C_{22}H_{24}$	0,766 —	180-182°	5,458	5,496
Laurylwasserstoff	$C_{24}H_{26}$	0,778 b. 20°	198-200°	5,972	5,987
Cocinylwasserstoff	$C_{26}H_{28}$	0,796 b. 17°	218-220°	6,569	6,481
Myristylwasserstoff	$C_{28}H_{30}$	0,809 b. 20°	236-240°	7,019	6,974
Benylwasserstoff	$C_{30}H_{32}$	0,825 b. 19°	258-262°	7,526	7,467
Palmitylwasserstoff	$C_{32}H_{34}$	—	gegen 280°	8,078	7,961

Caproyl- und Amylwasserstoff bilden die Hauptbestandtheile der amerikanischen Erdöle; die übrigen Kohlenwasserstoffe (unter welchen Benzol oder seine Homologen fehlen) sind nur in geringerer Menge darin enthalten. Alle werden von Chlor angegriffen, indem als erstes Product die Chlorverbindung des Alkoholradicals entsteht. — *Butyl-(Tetryl-)wasserstoff*, C_8H_{10}, wurde in dem flüchtigsten, bei 5 bis 10° siedenden Theil durch die Bildung von *Chlorbutyl*, C_8H_9Cl (Siedep. 65-70°), nachgewiesen. Dieses lieferte mit alkoholischer Kalilauge bei 100° neben anderen Producten ein Gas, welches von Brom zu einer bei 163 bis 165° siedenden Flüssigkeit von der Formel des Brombutylens, $C_8H_8Br_2$, absorbirt wurde. *Amyl-(Pentyl-)wasserstoff*, $C_{10}H_{12}$, beträgt 1/6 bis 1/7 mancher Erdölproben und ist identisch in allen seinen Eigenschaften mit dem durch Einwirkung von Zink auf Jodamyl erhaltenen. Brom, rauchende Schwefelsäure und Salpetersäure sind ohne Einwirkung; Chlor wird davon mit Leichtigkeit absorbirt, indem (neben chlorreicheren Producten) bei 98 bis 103° siedendes *Chloramyl*, $C_{10}H_{11}Cl$ entsteht. Letzteres verwan-

Kohlenwasserstoffe des amerik. Steinöls.

delt sich in alkoholischer Lösung mit Einfach-Schwefelkalium in Schwefelamyl, mit Ammoniak in Amylamin und mit Kalihydrat in Amylen. *Caproyl-(Hexyl-)wasserstoff*, $C_{12}H_{14}$, ist, wie erwähnt, der Hauptbestandtheil des Erdöls. Er ist eine farblose, leicht bewegliche, schwach ätherartig riechende Flüssigkeit, unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol, Aether, Holzgeist, Fuselöl, Aceton und mischbar in allen Verhältnissen mit Chloräthylen und Schwefelkohlenstoff. Er löst mit Leichtigkeit feste und flüssige Fette und Fettsäuren, Aethal, Wachs, Paraffin, Naphtalin, Nitrobenzol und Campher, aber kaum Bernsteinsäure und ihre Homologen. Nicotin mischt sich damit in allen Verhältnissen, Anilin nur in der Wärme, sauerstoffhaltige Basen sind darin unlöslich. Jod löst sich mit intensiver violettrother Farbe; Jodoform, Benzoësäure und Benzoin lösen sich kaum in der Kälte, reichlicher beim Erhitzen; Colophonium, Copal, Animeharz lösen sich selbst in der Siedehitze nur spurweise. Dieser Kohlenwasserstoff ist demnach als Leuchtmaterial und zur Entfernung von Fettflecken, aber nicht zur Bereitung von Firnissen verwendbar. Concentrirte Säuren sind ohne Einwirkung. Durch Behandlung mit Chlor, zuerst im zerstreuten Licht, später unter Erwärmung und im Sonnenlicht entstehen aus dem Caproylwasserstoff durch Substitution folgende Chlorverbindungen, von denen die drei ersten farblos und ziemlich dünnflüssig sind; die letzte ist bernsteingelb, campherartig riechend, von der Consistenz eines fetten Oels und sehr beständig.

		Siedep.	Spec. Gew.
Chlorcaproyl	$C_{12}H_{13}Cl$	125-128°	0,892 b. 16°
Einfach-gechlortes Chlorcaproyl	$C_{12}H_{12}Cl_2$	180-184°	1,087 b. 20°
Zweifach-gechlortes Chlorcaproyl	$C_{12}H_{11}Cl_3$	215-218°	1,193 b. 21°
Dreifach-gechlortes Chlorcaproyl	$C_{12}H_{10}Cl_4$	—	—
Fünffach-gechlortes Chlorcaproyl	$C_{12}H_8Cl_6$	285-290°	1,598 b. 20°

Bei 15 bis 20stündigem Erhitzen des Chlorcaproyls mit alkoholischer Kalilösung auf 100° entsteht ein complexer ölartiger Körper, aus welchem durch Destillation *Caproylen*

Kohlenwasserstoffe des amerik. Steinöls.

oder *Hexylen*, $C_{12}H_{12}$, als bei 68 bis 70° siedende Flüssigkeit von dem spec. Gew. 0,709 bei 12° abgeschieden werden kann. Das daraus durch directe Verbindung erhaltene *Bromhexylen*, $C_{12}H_{12}Br_2$, hat das spec. Gew. 1,582 bei 19° und siedet bei 192 bis 198°. Durch Erhitzen von Chlorcaproyl mit einer weingeistigen Lösung von Einfach-Schwefelkalium entsteht *Caproylsulfür*, $C_{12}H_{13}S$, als farbloses, übelriechendes, bei 230° siedendes Liquidum, welches nach der Entfernung des Alkohols durch Wasser abgeschieden wird. Mit Schwefelwasserstoff-Schwefelkalium erhält man in analoger Weise *Caproylmercaptan*, $C_{12}H_{14}S_2$, welches bei 145 bis 148° siedet, mit Quecksilberoxyd eine unangenehm riechende klebrige und mit Alkalimetallen weiſse krystallisirbare Verbindungen giebt. Durch Salpetersäure wird es in eine syrupartige Säure verwandelt, deren Barytsalz, $C_{12}H_{13}BaS_2O_6$, und Bleisalz, $C_{12}H_{13}PbS_2O_6$, aus Alkohol in perlmutterglänzenden Schuppen krystallisiren. Mit einer alkoholischen Lösung von Cyankalium liefert das Chlorcaproyl bei 24stündigem Erhitzen auf 100 bis 110° ein braunes Oel (unreines Cyancaproyl), welches beim Kochen mit Kali unter Ammoniakentwickelung in eine ölartige, aromatisch riechende Säure von der Zusammensetzung der Oenanthylsäure, $C_{14}H_{14}O_4$, übergeht. *Schwefelcyancaproyl*, C_2N, $C_{12}H_{13}$, S_2, entsteht bei mehrstündigem Erhitzen von Chlorcaproyl mit einer weingeistigen Lösung von Schwefelcyankalium auf 100° als fast farblose übelriechende Flüssigkeit von dem Siedepunkt 215 bis 220° und dem spec. Gew. 0,922 bei 12°. Bei Anwendung von Jodkalium erhält man in analoger Weise *Jodcaproyl*, $C_{12}H_{13}J$, eine an der Luft braun werdende Flüssigkeit von dem Siedepunkt 172 bis 175° und dem spec. Gew. 1,431 bei 19°. Destillirt man Jodcaproyl mit cyans. Silber, so geht neben einer farblosen Flüssigkeit ein krystallinischer Körper über. Die erstere ist *cyans. Caproyl*, $C_{14}H_{13}NO_2 = \left.\begin{matrix}C_2N\\C_{12}H_{13}\end{matrix}\right\}O_2$, welches oberhalb 100°

siedet, sich nicht in Wasser aber in Alkohol und Aether löst und ähnlich wie das cyans. Aethyl aber schwächer riecht. Der krystallinische Körper ist *cyanurs. Caproyl* von derselben procentischen Zusammensetzung. Mit wässerigem Ammoniak erstarrt das cyans. Caproyl zu *Caproylharnstoff*, $C_{14}H_{16}N_2O_2$, welcher aus Alkohol oder Aether in ausgebildeten Krystallen anschiefst; Wasser erzeugt mit dem cyans. Caproyl ebenfalls eine krystallisirbare Verbindung, welche wahrscheinlich *Dicaproylharnstoff* ist. Beim Kochen mit Kali liefern diese Harnstoffe ölartige Basen. Durch Einwirkung von Jodcaproyl auf essigs. Silber oder essigs. Kali entsteht *essigs. Caproyl*, $C_4H_3(C_{12}H_{13})O_4$, als farblose, gegen 145° siedende Flüssigkeit. Aus dieser erhält man durch Kochen mit Kalilauge den *Caproylalkohol*, $C_{12}H_{14}O_2$, der bei 150 bis 152° siedet, das spec. Gew. 0,820 bei 17° hat und dessen Geruch etwas an den des Fuselöls erinnert. In concentrirter Schwefelsäure löst sich der Caproylalkohol zum gröfseren Theil auf unter Bildung von Caproylschwefelsäure, deren Barytsalz in fettglänzenden Schuppen krystallisirt. Mit Fünffach-Chlorphosphor liefert der Caproylalkohol Chlorcaproyl, welches in allen seinen Eigenschaften identisch ist mit dem durch Substitution aus dem Caproylwasserstoff erhaltenen. Erhitzt man Chlorcaproyl 24 Stunden lang mit weingeistigem Ammoniak auf 100°, so bildet sich neben Salmiak ein in Alkohol lösliches salzs. Salz, aus welchem durch Kalilauge eine ölartige Base abgeschieden wird. Der gröfsere Theil dieser letzteren siedet bei 125 bis 128° und besteht aus Caproylamin; dann folgt bei 190 bis 195° Dicaproylamin und der über 200° siedende Theil enthält wahrscheinlich Tricaproylamin. Das *Caproylamin*, $C_{12}H_{13}$, H_2, N, ist ein farbloses, aromatisch und ammoniakalisch riechendes Liquidum, von ätzendem, brennendem Geschmack, dem Siedepunkt 125 bis 128° und dem spec. Gew. 0,768 bei 17°. Es mischt sich mit Alkohol, Holzgeist und Aether, löst sich ziemlich leicht in Wasser und wird aus diesem

Kohlenwasserstoffe des amerik. Steinöls.

Kohlenwasserstoffe des amerik. Steinöls.

durch Kali abgeschieden. Das salzs. Caproylamin, $C_{12}H_{15}N$, HCl, krystallisirt in farblosen Blättchen, das Platinsalz, $C_{12}H_{15}N$, HCl, $PtCl_2$, in dem Jodblei ähnlichen Schuppen. Das *Dicaproylamin*, $(C_{12}H_{13})_2HN$, wurde durch die Analyse der freien Base und des Platinsalzes nachgewiesen. — *Oenanthyl-(Heptyl-)wasserstoff*, $C_{14}H_{16}$, ist in dem bei 90 bis 96° siedenden Theil des Erdöls enthalten. Er wird wie die anderen Glieder der Reihe durch Brom, rauchende Schwefel- und Salpetersäure oder ein Gemenge beider nicht angegriffen, liefert aber mit Chlor ähnliche Producte wie der Caproylwasserstoff. Das *Chlorönanthyl* oder *Chlorheptyl*, $C_{14}H_{15}Cl$, ist ein farbloses Liquidum von dem Siedepunkt 148 bis 152°, dem spec. Gew. 0,890 bei 20° und der Dampfdichte 4,70 (gef. 4,78). Es verhält sich ganz so wie das Chlorcaproyl. Mit alkoholischer Kalilauge erhitzt zerfällt es in einen bei 94° siedenden Kohlenwasserstoff $C_{14}H_{14}$, welcher mit Brom zu der campherartig riechenden flüssigen Verbindung $C_{14}H_{14}Br_2$ sich vereinigt. Mit essigs. Kali auf 140 bis 150° erhitzt liefert das Chlorönanthyl eine fruchtartig riechende, bei 165 bis 168° siedende Flüssigkeit und aus dieser wird durch Kali Oenanthylalkohol (Siedep. 168°) erhalten. Das durch Einwirkung von Ammoniak auf Chlorönanthyl entstehende *Oenanthylamin* oder *Heptylamin*, $C_{14}H_{15}$, H_2N, siedet bei 144 bis 148°; das Platinsalz, $C_{14}H_{17}N$, HCl, $PtCl_2$, krystallisirt in goldgelben Schuppen. — *Capryl-(Octyl-)wasserstoff*, $C_{16}H_{18}$, findet sich in der zwischen 115 und 120° siedenden Portion des Petroleums. Sein Geruch ist kaum verschieden von den vorhergehenden Gliedern der Reihe. Läfst man, unter Vermeidung eines Ueberschusses, bei 40 bis 50° Chlor darauf einwirken, so erhält man eine reichliche Menge von *Chlorcapryl*, $C_{16}H_{17}Cl$, als farblose, bei 168 bis 172° siedende Flüssigkeit, mit dem spec. Gew. 0,895 bei 16°. Es hat alle Eigenschaften wie das aus Caprylalkohol gewonnene Präparat. Es liefert mit Natrium die characteristische blauviolette Substanz und verwandelt sich beim

Erhitzen mit essigs. Kali und Alkohol in Caprylen und essigs. Capryl, die durch Destillation zu trennen sind. Das *essigs. Capryl* riecht wie essigs. Amyl, siedet bei 190 bis 195° und zersetzt sich beim Kochen mit Kali in *Caprylalkohol*, $C_{16}H_{18}O_2$, von dem Siedep. 180 bis 184° und dem spec. Gew. 0,826 bei 16°. Das *Caprylen*, $C_{16}H_{16}$ (Siedep. 118 bis 120°), erhält man reiner durch Erhitzen von Chlorcapryl mit weingeistigem Kali; es stimmt in seinen Eigenschaften mit dem von Schorlemmer (1) aus der Cannelkohle erhaltenen überein. Durch Einwirkung von alkoholischem Ammoniak auf Chlorcapryl entsteht das ölartige, bei 168 bis 172° siedende Caprylamin, identisch mit dem von Bouis (2) aus Caprylalkohol erhaltenen. — *Pelargyl-(Nonyl-)wasserstoff*, $C_{18}H_{20}$, riecht etwas citronenartig und verhält sich sonst wie die vorhergehenden Kohlenwasserstoffe. Durch Behandlung mit Chlor geht er in *Chlorpelargyl*, $C_{18}H_{19}Cl$, über, eine farblose, bewegliche, aromatisch riechende Flüssigkeit von dem Siedepunkt 196° und dem spec. Gew. 0,899 bei 16°. Dieselbe zeigt ein analoges Verhalten wie die anderen verwandten Chlorverbindungen. Das daraus erhaltene *Pelargylamin* oder *Nonylamin*, $C_{18}H_{19}, H_2N$, ist ein farbloses, aromatisch und ammoniakalisch riechendes, in Wasser etwas lösliches Liquidum von dem Siedepunkt 190 bis 192°. Durch Behandlung von Chlorpelargyl mit essigs. Kali bei 150° entsteht eine fruchtartig riechende, bei 208 bis 212° siedende Flüssigkeit, aus welcher sich durch Kochen mit Kali ein leichtes, gegen 200° siedendes Oel (*Pelargyl-* oder *Nonylalkohol*) abscheiden läfst. *Rutyl-(Decyl-)wasserstoff*, $C_{20}H_{22}$, ist in ziemlich reichlicher Menge in dem bei 158 bis 163° siedenden Theil des Erdöls enthalten und riecht etwas stärker citronenartig. Das daraus gewonnene *Chlorrutyl* oder *Chlordecyl*, $C_{20}H_{21}Cl$, ist

Kohlenwasserstoffe des amerik. Steinöls.

(1) Jahresber. f. 1862, 386. — (2) Jahresber. f. 1854, 484; f. 1855, 526.

Kohlenwasserstoffe des amerik. Steinöls.

hell bernsteinfarbig, siedet bei 200 bis 204° und ist wie seine Homologen der Ausgangspunkt für eine neue Verbindungsreihe. Durch Behandlung mit weingeistigem Kali entsteht daraus neben anderen Producten ein bei 158 bis 160° siedender Kohlenwasserstoff, der sich mit Brom zu einem schweren Oel verbindet. *Undecylwasserstoff*, $C_{22}H_{24}$, siedet bei 180 bis 182°, riecht weniger angenehm und bildet eine zwischen 220 und 224° siedende Chlorverbindung. *Lauryl-(Duodecyl-)wasserstoff*, $C_{24}H_{26}$, siedet bei 196 bis 200°, riecht schwach terpentinartig und wird erst in der Siedehitze durch Salpeterschwefelsäure angegriffen, indem neben einem krystallisirbaren und einem ölartigen Körper sich auch flüchtige Säuren bilden. Das *Chlorlauryl*, $C_{24}H_{25}Cl$, ist eine etwas gelbliche, fast geruchlose Flüssigkeit von dem Siedepunkt 242 bis 245° und dem spec. Gew. 0,933 bei 22°. Es verhält sich wie seine Homologen und liefert einen mit Brom verbindbaren Kohlenwasserstoff, eine ölartige Base (*Laurylamin*), sowie Verbindungen des Radicals mit Cyan und Schwefel. — *Cocinyl-(Tridecyl-)wasserstoff*, $C_{26}H_{28}$, siedet bei 216 bis 218°, riecht stärker terpentinartig, brennt mit stark rufsender Flamme und verhält sich wie das vorhergehende Glied der Reihe. Das *Chlorcocinyl*, $C_{26}H_{27}Cl$, siedet bei 258 bis 260°. — *Myristyl-(Tetradecyl-)wasserstoff*, $C_{28}H_{30}$, siedet bei 236 bis 240°, gleicht dem vorhergehenden und verwandelt sich mit Chlor in das gegen 280° siedende *Chlormyristyl*, $C_{28}H_{29}Cl$. — *Benyl-(Pentadecyl-)wasserstoff*, $C_{30}H_{32}$, siedet zwischen 255 und 260° und liefert mit Chlor als erstes Substitutionsproduct den Körper $C_{30}H_{31}Cl$. — *Cetylwasserstoff*, $C_{32}H_{34}$, ist eine farblose, gegen 280° siedende Flüssigkeit, die sich ebenfalls sehr indifferent verhält. Pelouze und Cahours deuten noch an, dafs in den über 300° siedenden Portionen des amerikanischen Petroleums mit aller Wahrscheinlichkeit noch weitere Glieder der Sumpfgasreihe enthalten seien und dafs namentlich das als Paraffin bezeichnete, stets darin vorkommende feste Product (von dem es übri-

gens mehrere im Schmelz- und Siedepunkt verschiedene Formen gebe) dahin gehöre. — Cahours (1) knüpft endlich an die vorstehende Untersuchung der Kohlenwasserstoffe des amerikanischen Petroleums Betrachtungen über die Bildung und die Metamorphosen der Kohlenwasserstoffe im Allgemeinen und insbesondere über die der Sumpfgasreihe. Er empfiehlt für die Reihen $C_{2n}H_{2n+2}$ und $C_{2n}H_{2n}$ die nachstehende Bezeichnungsweise : Kohlenwasserstoffe des amerik. Steinöls.

Reihe $C_{2n}H_{2n+2}$:				Reihe $C_{2n}H_{2n}$:			
C_2H_4	Protylen	$C_{16}H_{18}$	Octylen	C_2H_2	Proten	$C_{16}H_{16}$	Octen
C_4H_6	Deutylen	$C_{18}H_{20}$	Nonylen	C_4H_4	Deuten	$C_{18}H_{18}$	Nonen
C_6H_8	Tritylen	$C_{20}H_{22}$	Decylen	C_6H_6	Triten	$C_{20}H_{20}$	Decen
C_8H_{10}	Tetrylen	$C_{22}H_{24}$	Undecylen	C_8H_8	Tetren	$C_{22}H_{22}$	Undecen
$C_{10}H_{12}$	Pentylen	$C_{24}H_{26}$	Bidecylen	$C_{10}H_{10}$	Penten	$C_{24}H_{24}$	Bidecen
$C_{12}H_{14}$	Hexylen	$C_{26}H_{28}$	Tridecylen	$C_{12}H_{12}$	Hexen	$C_{26}H_{26}$	Tridecen
$C_{14}H_{16}$	Heptylen	$C_{28}H_{30}$	Tetradecylen	$C_{14}H_{14}$	Hepten	$C_{28}H_{28}$	Tetradecen

Auch C. Schorlemmer (2) hat im Anschluſs an Seine Versuche über die Kohlenwasserstoffe des Cannelkohlentheeröls (3) aus amerikanischem Steinöl dieselben Kohlenwasserstoffe der Reihe $C_{2n}H_{2n+2}$ isolirt, wie Cahours und Pelouze. Er destillirt das rectificirte Oel von niedrigem Siedepunkt (das jetzt als Ersatzmittel des Terpentinöls vielfache Verwendung findet und aus dem sich durch fractionirte Destillation kein Körper von bestimmtem Siedepunkt isoliren läſst) zuerst mit concentrirter Salpetersäure, wo neben einer kleinen Menge fetter Säuren Nitrobenzol, Nitrotoluol und Dinitrotoluol in der sauren Lösung bleiben (vgl. S. 524). Der nicht angegriffene Theil des Oels liefert dann, nach dem Trocknen mit Kalihydrat und Rectificiren über Natrium, durch fractionirte Destillation : Amylwasserstoff $C_{10}H_{12}$ (Siedep. 34°); Caproylwasserstoff, $C_{12}H_{14}$ (Siedep. 68°); Oenanthylwasserstoff (Heptylwasser- Heptyl- und Heptylenverbindungen.

(1) Ann. ch. phys. [4] I, 80; im Ausz. Chem. Centr. 1864, 332. — (2) Ann. Ch. Pharm. CXXVII, 311; Chem. Soc. J. [2] I, 216; im Ausz. Chem. News VII, 157; Chem. Centr. 1863, 1041; J. pr. Chem. XCI, 54; Bull. soc. chim. VI, 188. — (3) Jahresber. f. 1862, 385.

Heptyl- und Heptylenverbindungen.

stoff) $C_{14}H_{16}$ (Siedep. 98°; spec. Gew. 0,7122 bei 16°; gef. Dampfdichte 3,46) und Capryl- oder Octylwasserstoff $C_{16}H_{18}$ (Siedep. 119°). Auch Er hält es für wahrscheinlich, dafs in dem unter 30° siedenden Theil Butylwasserstoff vorhanden sei. Von diesen Kohlenwasserstoffen wurde der im amerikanischen Steinöl in reichlicher Menge (4 Gallonen des zwischen 80 und 150° siedenden Oels lieferten 2 Pfund) enthaltene Oenanthylwasserstoff näher untersucht. Das schon früher (a. a. O.) beschriebene, bei 150° siedende *Chlorönanthyl* bildet sich am leichtesten, wenn man, nach dem Verfahren von H. Müller (1), in den mit etwas Jod versetzten Kohlenwasserstoff einen raschen, jedoch zur vollständigen Umwandlung unzureichenden Chlorstrom einleitet und den zwischen 140 und 160° siedenden Theil der fractionirten Destillation unterwirft. Es wird von concentrirter Kalilauge kaum zersetzt. Die nur langsam stattfindende Einwirkung des Broms wird durch Jod ebenfalls beschleunigt; das Product zersetzt sich aber schon bei 110° unter Verkohlung. *Essigs. Oenanthyl*, $C_4H_3(C_{14}H_{15})O_4$, bildet sich, neben Oenanthylen, am leichtesten bei 12stündigem Erhitzen einer Mischung von Chlorönanthyl, essigs. Kali und concentrirter Essigsäure auf 150° bis 160°. Das Product wird mit Wasser vermischt und das abgeschiedene Oel destillirt. Bei 95° geht *Oenanthylen*, $C_{14}H_{14}$, bei 179 bis 180° das obstartig riechende essigs. Oenanthyl über. Der aus letzterem durch Destillation mit Kali erhaltene *Oenanthylalkohol*, $C_{14}H_{16}O_2$, riecht wie Capryl- und Amylalkohol und siedet bei 164 bis 165°. Durch Einwirkung von Jod und Phosphor auf Oenanthylalkohol entsteht *Jodönanthyl*, $C_{14}H_{15}J$, als farblose, an der Luft sich bräunende Flüssigkeit, die gegen 190° siedet und durch eine weingeistige Lösung von salpeters. Silber vollkommen zersetzt wird. Das lauchartig riechende Oenanthylen (Siedep.

(1) Jahresber. f. 1862, 415.

95°) verbindet sich mit Brom zu *Bromönanthylen*, $C_{14}H_{14}Br_2$, einer schweren, nur mit Wasserdämpfen destillirbaren Flüssigkeit. Mit rauchender Jodwasserstoffsäure 12 Stunden auf 100° erhitzt, entsteht *jodwasserstoffs. Oenanthylen*, $C_{14}H_{14}$, HJ, eine bei 170° siedende, dem Jodönanthyl sehr ähnliche, rasch braun werdende Flüssigkeit. Erhitzt man Chlorönanthyl einige Tage mit starkem weingeistigem Ammoniak auf 120°, so entsteht vorzugsweise in Wasser und in Weingeist lösliches, in kleinen Schuppen krystallisirendes Chlorönanthylammonium, aus welchem durch Destillation mit Kalilauge das ölartige, bei 145 bis 147° siedende, ammoniakalisch und aromatisch riechende *Oenanthylamin* abgeschieden wird. Das Platinsalz ist ein flockiger, aus heifsem Wasser, Weingeist oder Aether in kleinen Schuppen krystallisirender Niederschlag.

Cetenoxychlorid (chlorwasserstoffs. Cetenoxyd oder Cetenchlorhydrat), $C_{32}H_{33}ClO_2$, erhält man, nach Carius (1), durch Schütteln einer gut abgekühlten, höchstens 1 pC. enthaltenden Lösung von unterchloriger Säure (vgl. S. 490) mit allmälig zugefügtem Ceten bis zum völligen Verschwinden der Säure. Die gebildete, in Wasser fast unlösliche Verbindung ist dem Quecksilberoxyd beigemengt und wird diesem durch Aether entzogen. Das nach dem Abdestilliren des Aethers bleibende farblose Oel wird von beigemengtem Quecksilberchlorid durch Schütteln mit Salmiaklösung, von einem Cetengehalt durch längeres Erhitzen in einem Kohlensäurestrom auf 250° befreit. Die reine Verbindung destillirt bei etwa 300° fast ohne Zersetzung, sie wird bei — 15° nur zähe, nicht fest und zerfällt mit Kalilauge in Chlorkalium und Cetenoxyd, $C_{32}H_{32}O_2$, welches in feinen mikroscopischen Nadeln krystallisirt, bei 30° schmilzt, bei 300° siedet und in Wasser sich nicht löst.

Cetylverbindungen. Cetenoxychlorid.

(1) In der S. 385 angef. Abhandl.

Phenylverbindungen und Verwandtes. Phenyl.

R. Fittig (1) hat gezeigt, dafs der von Limpricht und List (2) durch Einwirkung von Schwefelsäure auf den, als Nebenproduct der Destillation des benzoës. Kupferoxyds auftretenden Körper $C_{28}H_9O_2$ (3) erhaltene Kohlenwasserstoff nicht den Formeln $C_{10}H_4$ oder $C_{12}H_4$ entspricht, sondern identisch ist mit dem *Phenyl*, $C_{24}H_{10}$ (4). Die neben diesem Kohlenwasserstoff entstehende, von Limpricht für Phenylschwefelsäure gehaltene Säure hat nach Fittig wahrscheinlich die Formel $C_{24}H_{10}S_4O_{16} = \left.\begin{matrix}C_{24}H_8\\(S_2O_4)_2\\H_2\end{matrix}\right\}O_8$. Das Barytsalz, $C_{24}H_8Ba_2S_4O_{16}$, ist ein krystallinisches, in Weingeist unlösliches Pulver, dessen wässerige Lösung mit Eisenchlorid sich nicht färbt.

Benzol.

Erwärmt man, nach A. H. Church (5), zweifach-chroms. Kali mit Salzsäure bis zur beginnenden Chlorentwickelung (6) und giefst dann Benzol auf die Oberfläche der Flüssigkeit, so bildet sich als Hauptproduct der Reaction Chlorwasserstoff-Chlorbenzol, $C_{12}H_5Cl$, HCl. Wird dieses mit starker wässeriger Kalilauge gewaschen und rectificirt, so erhält man eine beträchtliche Menge bei 136° siedendes Chlorphenyl, $C_{12}H_5Cl$, welches alle Eigenschaften der aus Phenylalkohol mittelst Phosphorsuperchlorid gewonnenen Verbindung besitzt. Destillirt man das Chlorphenyl über Natriumamalgam, so bleibt das von Fittig (7) entdeckte Phenyl, $2\,C_{12}H_5$, neben wenig eines gelben, krystallinischen, wahrscheinlich mit Chrysen (n $C_{12}H_4$)

(1) Ann. Ch. Pharm. CXXV, 328; im Ausz. J. pr. Chem. XC, 314; Chem. Centr. 1863, 667. — (2) Jahresber. f. 1854, 411. — (3) Dieser bei 260° siedende Körper wird jetzt, nach Gerhardt's Vorgang, von Limpricht als *Phenyläther*, $\left.\begin{matrix}C_{12}H_5\\C_{12}H_5\end{matrix}\right\}O_2$, betrachtet. — (4) Jahresber. f. 1862, 417. — (5) Chem. Soc. J. [2] I, 76; Ann. Ch. Pharm. CXXVIII, 216; im Ausz. Ann. ch. phys. [3] LXVIII, 502; Bull. soc. chim. V, 460; Chem. News VII, 179; Zeitschr. Chem. Pharm. 1863, 155; J. pr. Chem. XCI, 165; Chem. Centr. 1863, 867. — (6) Vgl. Jahresber. f. 1859, 454. — (7) Jahresber. f. 1862, 417.

identischen Körpers im Rückstand, während die flüchtigen Producte neben viel regenerirtem Benzol einen bei 91° siedenden Kohlenwasserstoff von der empirischen Formel $C_{12}H_4$ enthalten. Behandelt man das rohe Chlorwasserstoff-Chlorbenzol mit starker alkoholischer Kalilauge in der Wärme, so entsteht, nach der Gleichung : $C_{12}H_6Cl + KHO_2 = KCl + C_{12}H_6O_2$, Phenylalkohol, der in allen seinen Eigenschaften übereinstimmt mit der gewöhnlichen Verbindung. Derselbe bildet mit Schwefelsäure Phenylschwefelsäure und deren Barytsalz, $C_{12}H_5BaS_2O_8$, liefert mit Cyanbaryum destillirt neben Benzol und Phenylalkohol auch Cyanphenyl (Benzonitril), aus welchem durch Einwirkung von Kali gewöhnliche Benzoësäure erhalten wird. — A. Riche (1) erinnert bezüglich der vorstehenden Angaben von Church daran, dafs die Identität des von Letzterem direct erhaltenen Chlorphenyls und des aus Phenylalkohol mittelst Phosphorsuperchlorid dargestellten (und von Riche (2) Monochlorbenzol genannten) Chlorürs noch darzuthun sei. Letzteres werde durch alkoholische Kalilauge nicht angegriffen, während das von Church dargestellte rohe Product (Chlorwasserstoff-Chlorbenzol) mit alkoholischer Kalilösung in Chlorkalium und Phenylalkohol zerfalle. Für das Bromphenyl und Monobrombenzol sei dagegen die Identität erwiesen. Benzol.

Wässerige unterchlorige Säure wirkt nach Carius (3) auf Benzol weit langsamer ein als auf Aethylen und seine Homologen. Als Hauptproduct entsteht dabei eine in viel Wasser lösliche, amorphe und zerfliefsliche Substanz von der Formel $C_{12}H_9Cl_3O_6 = \left.\begin{matrix}C_{12}H_6\\Cl_3\end{matrix}\right\}O_6,\ H_3$.

Chlorobenzol und Chlortoluol.

Die von mehreren Chemikern angenommene Identität des Chlorobenzols (des Productes der Einwirkung von Phosphorsuperchlorid auf Bittermandelöl) mit Dichlorto-

(1) Bull. soc. chim. V, 501; Ann. Ch. Pharm. CXXX, 256. — (2) Jahresber. f. 1861, 614. — (3) In der S. 385 angef. Abhandl.

Chlorobenzol und Chlortoluol.

luol (1) existirt nach Versuchen, welche einerseits von A. Cahours, anderseits von A. Nacquet angestellt wurden, nicht; beide Körper sind nur isomer. Cahours (2) fand, dafs beim Erhitzen von Chlorobenzol mit alkoholischer Kalilösung auf 200° neben Chlorkalium eine reichliche Menge Bittermandelöl gebildet wird. Von dem von Nacquet (3) mittelst Dichlortoluol erhaltenen Körper $C_{18}H_{11}ClO_2$ tritt hierbei nur eine verhältnifsmäfsig kleine Menge auf. Ueberläfst man Chlorobenzol in einer Flasche der Einwirkung von Wasser und Luft, so erzeugen sich bald Krystalle von Benzoësäure und erhitzt man dasselbe in einer zugeschmolzenen Röhre mit Wasser 24 bis 36 Stunden auf 125 bis 135°, so bildet sich, entsprechend der Gleichung: $C_{14}H_6Cl_2 + 2\,HO = C_{14}H_6O_2 + 2\,HCl$ neben Salzsäure nur Bittermandelöl. Wässeriges Kali oder weingeistiges Ammoniak verhalten sich ganz analog. — Nacquet (4) zeigte seinerseits, dafs durch Zersetzung eines (in Folge eines Gehalts an Monochlortoluol etwas Aethylbenzyläther gebenden) Dichlortoluols mit alkoholischer Kalilösung nur eine Spur und in der Siedehitze gar kein Bittermandelöl gebildet werde. Das entstehende Product $C_{18}H_{11}ClO_2$ verwandelt sich weder mit weingeistigem Kali, noch mit Silberoxyd in Bittermandelöl. Auch beim Stehen an der Luft geht das Dichlortoluol nicht in Benzoësäure über. Bezüglich der vermutheten Identität des Trichlortoluols (5) mit dem Product der Einwirkung von Phosphorsuperchlorid auf Chlorbenzoyl giebt Nacquet an, dafs dieselbe ebenfalls nicht bestehe, sofern nach Seinen Versuchen das Trichlortoluol beim Erhitzen mit Wasser

(1) Vgl. Jahresber. f. 1860, 412. — (2) Compt. rend. LVI, 222; Instit. 1863, 43; Bull. soc. chim. V, 184; Ann. Ch. Pharm., Suppl. II, 253; Zeitschr. Chem. Pharm. 1863, 147; J. pr. Chem. XC, 119; Chem. Centr. 1863, 572. — (3) Jahresber. f. 1862, 420. — (4) Compt. rend. LVI, 482; Instit. 1863, 101; Bull. soc. chim. V, 179; Ann. Ch. Pharm., Suppl. II, 258; Zeitschr. Chem. Pharm. 1863, 388; J. pr. Chem. XC, 121; Chem. Centr 1863, 574. — (5) Jahresber. f. 1862, 420.

auf 200° nicht wie die aus Chlorbenzoyl erhaltene Verbindung in Benzoësäure übergehe. — Cahours (1) bestätigt schliefslich die Angabe von Nacquet, dafs bei der Zersetzung von Dichlortoluol mit weingeistigem Kali das Bittermandelöl nur als Nebenproduct auftrete und dafs letzteres auch nicht beim Erhitzen von Dichlortoluol mit Wasser auf 130 bis 140° gebildet werde. Er betrachtet demnach Chlorobenzol und Dichlortoluol als isomere Körper. Ersteres scheine das Chlor in einem Zustand gröfserer Beweglichkeit zu enthalten, sofern es sich gegen Quecksilberoxyd wie das Dichlortoluol, gegen Kali und Wasser aber verschieden verhalte. Durch Behandlung von Chlorobenzol mit Chlor entstehe, wie aus Dichlortoluol, das Substitutionsproduct $C_{14}H_5Cl_3$, welches sich von dem aus Dichlortoluol gebildeten nur darin unterscheide, dafs es nicht nur durch weingeistiges Kali, sondern auch durch Erhitzen mit Wasser auf 140° in Benzoësäure übergehe. *Chlorcuminol* (erhalten aus Phosphorsuperchlorid und Cuminol) werde durch alkoholische Kalilösung, wie auch durch Wasserdampf bei 140 bis 150° wieder rückwärts in Cuminol verwandelt. Chlorobenzol und Chlortoluol.

Benzophenon, $C_{26}H_{10}O_2$, verwandelt sich nach E. Linnemann (2) durch Einwirkung von Natriumamalgam in einen alkoholartigen Körper, das *Benzhydrol*, $C_{26}H_{14}O_2$. Zu seiner Darstellung bringt man rohes Benzophenon (den zwischen 290 und 325° siedenden Theil des Products der Destillation von benzoës. Kalk mit Kalk) in wässerigem Alkohol gelöst wiederholt mit Natriumamalgam in Berührung, indem man die Lösung, wenn sie stark alkalisch und dickflüssig wird, mit Schwefelsäure neutralisirt Benzhydrol.

(1) Compt. rend. LVI, 703; Instit. 1863, 138; Ann. Ch. Pharm., Suppl. II, 306; Zeitschr. Chem. Pharm. 1863, 301; J. pr. Chem. XC, 123; Chem. Centr. 1863, 574 (vgl. auch Nacquet, Compt. rend. LVI, 796). — (2) Ann. Ch. Pharm. CXXV, 229; im Ausz. Zeitschr. Chem. Pharm. 1863, 240; Chem. Centr. 1863, 647; Bull. soc. chim. V, 418.

Benzhydrol. und das ausgeschiedene Salz mit Alkohol und dann mit Aether behandelt. Die vereinigten Flüssigkeiten werden mit Wasser bis zur milchigen Trübung versetzt und dann mit Aether geschüttelt. Letzterer hinterläfst beim Verdunsten das theilweise umgewandelte Benzophenon, welches von Neuem in wässerigem Alkohol gelöst und mit Natriumamalgam in Berührung gebracht wird, bis sich längere Zeit Wasserstoff entwickelt. Das gebildete Benzhydrol wird nun mit Aether ausgezogen und bleibt beim Verdunsten des letzteren als gelbe Flüssigkeit zurück, welche beim Stehen nach und nach, beim Berühren aber sogleich erstarrt. Durch wiederholtes Lösen in Aether und schliefslich durch Umkrystallisiren aus heifsem Benzol erhält man es rein. Es ist nur wenig in heifsem, gar nicht in kaltem Wasser, aber nach allen Verhältnissen in Alkohol, Aether und Benzol löslich. Aus letzterem krystallisirt es in weifsen, seideglänzenden Nadeln, welche sich fettig anfühlen und nur ganz schwach erstickend riechen. Es schmilzt bei 67°,5 zu einem farblosen, oft lange unter dem Schmelzpunkt flüssig bleibenden Liquidum. Der Siedepunkt liegt zwischen 296 und 297°. Erhitzt man das Benzhydrol mit dem gleichen Gewicht Benzoësäure 24 Stunden lang auf 160 bis 170°, so bildet sich *benzoës. Benzhydrol*, $\left.\begin{matrix}C_{26}H_{13}\\C_{14}H_5O_2\end{matrix}\right\}O_2$, welches der mit starkem Alkohol angerührten und mit kohlens. Natron übersättigten Masse mit Aether entzogen wird. Es krystallisirt in harten, mikroscopischen Würfeln, schmilzt bei 79 bis 80° und zerfällt mit weingeistigem Kali in Benzoësäure und Benzhydrol. Letzteres verhält sich demnach wie ein einatomiger Alkohol.

Trinitrotoluol. *Trinitrotoluol*, $C_{14}H_5(NO_4)_3$, erhält man nach J. Wilbrand (1) bei mehrtägigem gelindem Sieden einer Mi-

(1) Ann. Ch. Pharm. CXXVIII, 178; Zeitschr. Chem. Pharm. 1863, 669; Chem. Centr. 1864, 143; Bull. soc. chim. VI, 365.

schung von Toluol mit rauchender Schwefelsäure und rauchender Salpetersäure, Fällen mit Wasser und Umkrystallisiren des Niederschlags aus Alkohol. Es bildet weifse, dem Dinitrotoluol sehr ähnliche Nadeln, welche bei 82° schmelzen, sich leicht in Aether und heifsem Alkohol lösen und von Alkalien in der Siedehitze leichter zersetzt werden als die zweifach-nitrirte Verbindung. Von der isomeren Chrysanissäure (S. 349) unterscheidet sich das Trinitrotoluol leicht durch seine Unlöslichkeit in Wasser und die Nichtverbindbarkeit mit Basen.

Amidinitrocresol.

W. Kellner und F. Beilstein (1) haben das *Amidinitrocresol*, $C_{14}H_7N_3O_{10} = C_{14}H_5(NH_2)(NO_4)_2O_2$, dargestellt. Es entsteht durch Behandlung einer warmen alkoholischen und mit Ammoniak versetzten Lösung von Trinitrocresol (das am Leichtesten nach dem von Duclos (2) angegebenen Verfahren erhalten wird) mit Schwefelwasserstoff, Verdampfen der rothen Lösung und Ausziehen des trockenen Rückstands mit ammoniakalischem Wasser. Das Filtrat wird mit Essigsäure oder verdünnter Schwefelsäure angesäuert und die ausgeschiedene Verbindung unter rascher Erkaltung aus siedendem Wasser und aus Alkohol wiederholt umkrystallisirt. Sie bildet gelbe Nadeln, welche sich kaum in kaltem, nur wenig in siedendem Wasser, aber leicht in Alkohol und Aether lösen. Die Salze sind meist schwerlösliche, durch doppelte Zersetzung mit dem Ammoniaksalz entstehende Niederschläge; das Magnesiasalz schiefst bei langsamem Erkalten in zolllangen Spiefsen an. — Das Trinitrocresol unterscheidet sich von der Chrysanissäure (S. 349) durch die gröfsere Löslichkeit in Alkohol, die nadelförmige Gestalt der Krystalle und auch dadurch, dafs aus dem ersteren durch Behandlung der alkoholischen Lösung mit Salzsäure kein zusammengesetzter Aether entsteht.

(1) In der S. 349 unter (4) angef. Abhandl. — (2) Jahresber. f. 1859, 469.

Menthol.

Oppenheim (1) hat einige weitere, aus dem Menthol (2) sich ableitende Verbindungen beschrieben. *Menthyljodür*, $C_{20}H_{19}J$, erhält man durch Zerreiben von 3 Aeq. Menthol mit 2 Aeq. Jodphosphor und 2 Aeq. Jod, Waschen der flüssig gewordenen Masse mit verdünntem kohlens. Natron und Entziehen des Jodüberschusses durch Schütteln mit Quecksilber. Es ist ein schwach gelbliches Liquidum, welches mit einer weingeistigen Lösung von Einfach-Schwefelkalium in Menthen, $C_{20}H_{18}$, und in Schwefelwasserstoff zerfällt; weingeistiges Ammoniak zerlegt es ebenfalls in Menthen, langsam bei gewöhnlicher Temperatur, vollständig bei 100°. *Menthylbromür*, $C_{20}H_{19}Br$, bildet sich bei der Einwirkung von 2 Aeq. Phosphorbromür auf 3 Aeq. Menthol als fast farblose, in der Siedehitze wie das Jodür zersetzbare Flüssigkeit, welche durch Brom in flüssige und feste Substitutionsproducte übergeht. Fügt man Brom zu einem Ueberschuſs von Menthylbromür, so scheidet sich ein weiſses, nicht in Alkohol, nur wenig in Aether, aber leicht in Schwefelkohlenstoff lösliches Pulver ab, welches aus wenigstens zwei Körpern besteht. Der in Schwefelkohlenstoff löslichere Theil krystallisirt in kleinen, harten, glänzenden Prismen und entspricht der Formel $C_{20}H_{14}Br_6$. Aus Menthylchlorür entsteht durch Behandlung mit Brom ein analoger Körper, das *fünffach-gebromte Menthylchlorür*, $C_{20}H_{14}Br_5Cl$. Dasselbe setzt sich aus Schwefelkohlenstoff in kleinen, warzenförmig gruppirten, rhombischen Krystallen ab, welche moschusartig riechen. Das Menthylchlorür wird von Schwefelsilber und Schwefelcyankalium gar nicht, und durch Einfach-Schwefelkalium oder Ammoniak selbst bei 140° nur unvollständig angegriffen. Das dabei entstehende Menthen enthält noch Chlorür. Auch bei der Einwirkung von Menthylchlorür auf Zinkäthyl oder

(1) Compt. rend. LVII, 360; Bull. soc. chim. VI, 364; Ann. Ch. Pharm. CXXX, 176; J. pr. Chem. XCI, 502; Zeitschr. Chem. Pharm. 1863, 691; Chem. Centr. 1864, 250. — (2) Vgl. Jahresber. f. 1861, 683.

auf Natriummenthylat entsteht Menthen : $C_{20}H_{19}NaO_2 + C_{20}H_{19}Cl = NaCl + C_{20}H_{20}O_2 + C_{20}H_{18}$. Natrium bedeckt sich in Menthylchlorür langsam mit einer violetten Schichte; bei 48stündigem Erhitzen auf 150° erhält man eine Flüssigkeit von der Zusammensetzung aber nur der halben berechneten Dampfdichte des Menthyls; der Siedepunkt ist nur wenig höher als der des Menthens. Oppenheim nimmt hiernach an, dafs die Einwirkung des Natriums nach der Gleichung $2C_{20}H_{19}Cl + 2Na = 2NaCl + C_{20}H_{18} + C_{20}H_{20}$ erfolge und dafs die beiden Kohlenwasserstoffe, Menthen und Menthylwasserstoff, in ihrem Siedepunkt zu nahe liegen, um durch Destillation getrennt werden zu können. Durch Einwirkung von Oxydationsmitteln (Braunstein oder chroms. Kali und Schwefelsäure, wässeriges Brom oder Salpetersäure) entstehen aus dem Menthol harzartige Körper. Menthyljodür und -chlorür, sowie die aus letzterem entstehende Bromverbindung zeigen keine Wirkung auf das polarisirte Licht und unterscheiden sich dadurch von dem Menthol und dem essigs. oder butters. Menthol. Das aus Menthyljodür mittelst Ammoniak oder Schwefelkalium abgeschiedene Menthen dreht jedoch merklich nach rechts, während das durch Einwirkung von Chlorzink auf das links drehende Menthol erhaltene Menthen inactiv ist. Menthol.

Oppenheim (1) hat auch seine Untersuchungen (2) über die aus Terpin entstehenden Verbindungen fortgesetzt. Das Terpin löst sich in verdünnter Essigsäure ohne in Terpinol überzugehen; es krystallisirt daraus in schönen Nadeln. Concentrirte Essigsäure verwandelt es, wie schon Berthelot nachwies, in den Kohlenwasserstoff. Buttersäure hat bei 200° dieselbe Wirkung. Erhitzt man dagegen Terpin.

(1) Compt. rend. LVII, 399; Bull. soc. chim. VI, 365; Ann. Ch. Pharm. CXXIX, 157; Chem. Centr. 1864, 276. — (2) Vgl. Jahresber. f. 1862, 458 (findet sich auch Ann. Ch. Pharm. CXXIX, 149).

Terpin.

wasserfreies Terpin mit wasserfreier Essigsäure über 160° oder lange Zeit auf eine etwas niedrigere Temperatur, so entstehen zuerst Terpinol und dann Kohlenwasserstoffe neben wechselnden Mengen von einfach-essigs. Terpin. Letzteres erhält man am besten in folgender Weise: Man erhitzt gleiche Aeq. wasserfreies Terpin und wasserfreie Essigsäure in einem zugeschmolzenen Kolben so lange (30 bis 40 Stunden) auf 140°, bis einige Tropfen der Flüssigkeit beim Vermischen mit Wasser nur noch wenig krystallisirtes Terpin abscheiden. Man kühlt dann die Flüssigkeit ab, um das noch gelöste Terpin zu entfernen, wascht mit Wasser und verdünntem kohlens. Natron und destillirt das mit Chlorcalcium getrocknete Product im leeren Raum, wo das *einfach-essigs. Terpin*, $\left.\begin{matrix}C_{20}H_{18}\\C_4H_3O_2\\H\end{matrix}\right\}O_4$, je nach dem Verhältnifs der gebildeten Substanzen, zu Anfang, gegen Ende oder als mittleres Destillat übergeht. Es siedet unter einem Druck von 2 Centim. bei 140 bis 150° und riecht nach Orangenöl, Terpinol und Essigsäure. Durch Barytwasser wird es unter Bildung des Kohlenwasserstoffs zersetzt. Die Menge des erzeugten essigs. Baryts entspricht der obigen Formel. Mit anderen Sauerstoffsäuren geht das Terpin keine Verbindung ein; in wasserfreier Blausäure löst sich das Terpin bei 100° reichlich auf, aber beim Erkalten setzt es sich wieder in schönen Krystallen ab.

Cholesterylverbindungen. Cholesterin.

O. Lindenmeyer (1) hat Untersuchungen über das Vorkommen des Cholesterins in den Erbsen und über einige Verbindungen desselben angestellt. Er fand, dafs 1 Th. Cholesterin bei 20° sich in 6,65 Th. Chloroform löst. Die Drehung der Polarisationsebene ist, wie früher schon Hoppe (2) angab, linksseitig; eine erneute Bestimmung

(1) J. pr. Chem. XC, 321; Chem. Centr. 1864, 412; im Ausz. Bull. soc. chim. VI, 279; J. pharm. [3] XLV, 286. — (2) Jahresber. f. 1858, 567.

der von Temperatur und Concentration unabhängigen spec. Drehung nach Broch's Methode führte für die einzelnen Fraunhofer'schen Linien zu nachstehenden Werthen : Cholesterin.

B	C	D	E	b	F	G
20,63°	25,54°	31,59°	39,91°	41,92°	48,65°	62,87°.

Das Drehungsvermögen des Cholesterins bietet ein Mittel zu seiner raschen Bestimmung im Mandelöl, Leberthran und somit auch zur Unterscheidung dieser Oele von anderen nicht linksdrehenden (wie Mohnöl, Sesamöl, Olivenöl, Rapsöl u. s. w.). Zur Ermittelung des Cholesterins in den Erbsen ist jedoch das nachstehende Verfahren zu befolgen, da dieselben eine noch nicht isolirte rechtsdrehende Substanz enthalten. Man extrahirt die zerquetschten Samen wiederholt mit ätherhaltigem Alkohol, schüttelt die wässerige Lösung des Extracts mehrmals mit Aether und kocht den Rückstand der ätherischen Lösung etwa eine Stunde mit alkoholischer Kalilauge, unter schliefslichem Verdampfen zur Trockne. Die wässerige Lösung des Rückstandes wird dann wiederholt mit Aether geschüttelt und letzterer abdestillirt, wo das durch Waschen mit etwas kaltem Alkohol von gelbem Farbstoff zu befreiende Cholesterin zurückbleibt. Lindenmeyer fand, dafs die bei unreifen Erbsen 36,6 bis 38 pC. betragende Trockensubstanz 0,024 bis 0,026 pC. Cholesterin, die 84 bis 89 pC. betragende Trockensubstanz reifer Erbsen dagegen 0,051 bis 0,059 pC. Cholesterin enthält und dafs somit der Cholesteringehalt der Erbsen während des Reifens beträchtlich zunimmt. Das aus Erbsen gewonnene Cholesterin zeigt dieselbe spec. Drehung für gelbes Licht [(α)j = — 32°,5] wie das aus Gallensteinen. — *Natriumcholsterylat*, $C_{52}H_{43}NaO_2$, bildet sich unter Wasserstoffentwickelung beim Eintragen von Natrium in eine gesättigte Lösung von Cholesterin in (mittelst Natrium gereinigtes) Steinöl. Die sich abscheidende feste Verbindung schmilzt bei 150°, zersetzt sich bei 180° und krystallisirt aus Steinöl wie aus der stark abgekühlten Lösung in wasserfreiem Chloroform in seidegläu-

Cholesterin. zenden Nadeln, die nur langsam durch Wasser, rascher durch Alkohol zersetzt werden. *Essigs. Cholesterin* bildet sich bei der Einwirkung von Chloracetyl auf Natriumcholsterylat. Es krystallisirt (nach der Entfernung von überschüssigem Cholesterin durch siedenden Alkohol) aus Aether in moosähnlichen Krystallen, die beim Kochen mit alkoholischer Kalilösung essigs. Kali erzeugen. Das schon von Planer (1) dargestellte *Chlorcholsteryl*, $C_{52}H_{43}Cl$, bildet sich neben einem braunen, harzartigen, in Alkohol unlöslichen chlorhaltigen Körper beim Erwärmen von Cholesterin mit Phosphorsuperchlorid auf 33° (zuletzt auf 100°) und Umkrystallisiren des mit heifsem Wasser behandelten Products aus absolutem oder ätherhaltigem Alkohol. Es zersetzt sich durch Kochen mit alkoholischer Kalilauge in Chlorkalium und Cholesterin. Erhitzt man Natriumcholsterylat einige Tage lang mit 1 Aeq. Jodäthyl auf 100°, so entsteht neben Jodnatrium ein aus Aether in Tafeln krystallisirender Körper (Schmelzp. 141°), dessen (nicht sicher ermittelte) Zusammensetzung der Formel des Cholsteryläthers und nicht der des Aethylcholesterins entsprach. Durch Einwirkung von Natriumcholsterylat auf Chlorcholsteryl bei 100° entstand eine andere, in Alkohol unlösliche, aus Aether ähnlich wie Cholesterin krystallisirende, aber bei 71° schmelzende Verbindung.

H. Ritthausen (2) fand, dafs der aus Aether krystallisirbare Theil des Fetts des Waizenklebers aus Cholesterin besteht. — Nach Beneke (3) löst sich Cholesterin leicht in Eisessig, Buttersäure und den verwandten Säuren und krystallisirt daraus in langen hexaëdrischen Prismen, indem sich zuerst kugelige, bald krystallinisch werdende Massen erzeugen. Dieselben Krystalle bilden sich bei der

(1) Jahresber. f. 1861, 798. — (2) J. pr. Chem. LXXXVIII, 145. — (3) Ann. Ch. Pharm. CXXVII, 105; J. pr. Chem. XCI, 192; Zeitschr. Chem. Pharm. 1863, 788; Chem. Centr. 1864, 15; Bull. soc. chim. VI, 59.

Behandlung zersetzter (nicht frischer) Galle, oder des ätherischen Gehirn- und Blutkuchenauszugs mit Eisessig. — F. Hoppe-Seyler (1) theilt mit, dafs die gesättigte Lösung des Cholesterins in kochendem Eisessig zu einer Krystallmasse erstarrt, welche aus einer Verbindung von Essigsäure mit Cholesterin besteht. Die Krystalle erscheinen unter dem Mikroscop als vierseitige, oft ziemlich lange dünne Nadeln, die nur unter dem Eisessig sich erhalten. Selbst unter Alkohol werden sie undurchsichtig und verwandeln sich in Tafeln des wasserhaltigen Cholesterins. Die lufttrockenen Krystalle schmelzen bei 110° und verlieren bis zu 120° 13,7 pC. Essigsäure, was der Formel $C_{52}H_{44}O_2$, $C_4H_4O_4$ entspricht. Cholesterin.

J. H. Gladstone (2) hat eine grofse Anzahl ätherischer Oele von unzweifelhafter Abstammung bezüglich ihrer physikalischen insbesondere optischen Eigenschaften untersucht. Nachstehende Tabelle giebt das spec. Gew., den Brechungsindex für die Linien A, D und H (oder G, wenn wegen der gelben Farbe des Oels H nicht sichtbar war) und das Rotationsvermögen (für eine 10 Zoll lange Röhre, in welcher eine Lösung von Rohrzucker in dem gleichen Gewicht Wasser eine Rotation von 105° zeigt) an. Flüchtige Oele; Campher; Harze. Optisches Verhalten verschiedener ätherischer Oele.

Rohes Oel :	Sp. Gew. bei 15°,5	Brechungsindex				Rotation
		Temp.	A.	D.	A.	
Anisöl	0,9852	16°,5	1,5433	1,5566	1,6118	— 1°
Atherosperma moschat.	1,0425	14°	1,5172	1,5274	1,5628	+ 7°
Lorbeeröl	0,8808	18°,5	1,4944	1,5022	1,5420	— 6°
Bergamottöl	0,8825	22°	1,4559	1,4625	1,4779 G.	+ 23°
„ Florenz	0,8804	26°,5	1,4547	1,4614	1,4760 G.	+ 40°
Birkenrindeöl	0,9005	8°	1,4851	1,4921	1,5172	+ 38°

(1) J. pr. Chem. XC, 331 (vgl. auch XC, 480); Bull. soc. chim. VI, 281; J. pharm. [3] XLV, 286. — (2) Chem. Soc. J. [2] II, 1; im Ausz. Chem. News VIII, 285; Chem. Centr. 1864, 575.

Rohes Oel	Sp. Gew. bei 15°,5	Brechungsindex Temp.	A.	D.	H.	Rotation
Cajeputöl	0,9203	25°,5	1,4561	1,4611	1,4778	0°
Calmusöl	0,9388	10°	1,4965	1,5031	1,5204 G.	+ 43°,5
„ Hamburg	0,9410	11°	1,4843	1,4911	1,5144	+ 42° ?
Kümmelöl	0,8845	19°	1,4601	1,4671	1,4886	+ 63°
„ Hamburg, 1. Dest.	0,9121	10°	1,4826	1,4903	1,5124	—
„ „ 2. Dest.	0,8882	10°,5	—	1,4784	—	—
Cascarillöl	0,8956	10°	1,4844	1,4918	1,5158	+ 26°
Cassiaöl	1,0297	19°,5	1,5602	1,5748	1,6248 G.	0°
Cedernholzöl	0,9622	28°	1,4978	1,5035	1,5238	+ 3°
Cedratöl	0,8584	18°	1,4671	1,4731	1,4952	+156°
Citronellaöl	0,8908	21°	1,4599	1,4659	1,4866	— 4°
„ Penang	0,8847	15°,5	1,4604	1,4665	1,4875	— 1°
Nelkenöl	1,0475	17°	1,5213	1,5312	1,5666	— 4°
Corianderöl	0,8775	10°	1,4592	1,4652	1,4805 G.	+ 21° ?
Cubebenöl	0,9414	10°	1,4953	1,5011	1,5160 G.	—
Dillöl	0,8922	11°,5	1,4764	1,4834	1,5072	+206°
Hollunderöl	0,8584	8°,5	1,4686	1,4749	1,4965	+ 14°,5
Eucalyptus amygdal.	0,8812	13°,5	1,4717	1,4788	1,5021	—136°
„ oleosa	0,9322	13°,5	1,4661	1,4718	1,4909	+ 4°
Indisches Geraniumöl	0,9048	21°,5	1,4653	1,4714	1,4868 G.	— 4°
Lavendelöl	0,8903	20°	1,4586	1,4648	1,4862	— 20°
Limonenöl	0,8498	16°,5	1,4667	1,4727	1,4946	+164°
Andropogon Nardus v. Ceylon	0,8982	24°	—	1,4705	—	— 3° ?
„ „ v. Penang	0,8766	13°,5	1,4756	1,4837	1,5042	0°
Melaleuca ericifol.	0,9030	9°	1,4655	1,4712	1,4901	+ 26°
„ linarifol.	0,9016	9°	1,4710	1,4772	1,4971	+ 11°
Mentha viridis	0,9342	19°	1,4767	1,4840	1,5015 G.	—116°
„ „	0,9105	14°,5	1,4756	1,4822	1,5037	— 13°
Myrthenöl	0,8911	14°	1,4628	1,4680	1,4879	+ 21°
Myrrhenöl	1,0189	7°,5	1,5196	1,5278	1,5472 G.	—136°
Neroliöl	0,8789	18°	1,4614	1,4676	1,4835 G.	+ 15°
„	0,8743	10°	1,4673	1,4741	1,4831 F.	+ 28°
Muskatnußöl	0,8826	24°	1,4644	1,4709	1,4934	+ 44°
„ Penang	0,9069	16°	1,4749	1,4818	1,5053	+ 9°
Orangenöl	0,8864	20°	1,4707	1,4774	1,4980	+216°
Orangenöl v. unreifen Früchten	0,8765	21°	1,4536	1,4600	1,4808	+ 26°
Petersilienöl	0,9926	8°,5	1,5068	1,5162	1,5471 G.	— 9°
Patchouli	0,9554	21°	1,4990	1,5050	1,5194 G.	—
„ Penang	0,9592	21°	1,4980	1,5040	1,5183 G.	—120°
„ französ.	1,0119	14°	1,5074	1,5132	1,5202 F.	—
Pfeffermünzöl	0,9028	14°,5	1,4612	1,4670	1,4854	— 72°
„ Florenz	0,9116	14°	1,4628	1,4682	1,4867	— 44°
Rosenöl	0,8912	25°	1,4567	1,4627	1,4835	— 7°
Rosmarinöl	0,9080	16°,5	1,4632	1,4688	1,4867	— 17°
Rosenholzöl	0,9064	17°	1,4843	1,4908	1,5113	— 16°
Santelholzöl	0,9750	24°	1,4959	1,5021	1,5227	— 50°
Quendelöl	0,8843	19°	1,4695	1,4754	1,4909 G.	—
Terpentinöl	0,8727	13°	1,4672	1,4732	1,4938	— 79°
Verbenaöl	0,8812	20°	1,4791	1,4870	1,5059 G.	— 6°
Wintergrünöl	1,1423	15°	1,5163	1,5278	1,5787	+ 3°
Wermuthöl	0,9122	18°	1,4631	1,4688	1,4756 F.	—

Es ergiebt sich aus dieser Tabelle, dafs das spec. Gew. der meisten rohen Oele bei etwa 0,9 und der Brechungsindex für A zwischen 1,46 und 1,5 liegt, während die Länge des Spectrums (die Differenz von H und A) im Allgemeinen = 0,028 ist. Die dichteren Oele (Petersilien-, Atherosperma-, Myrrhen-, Wintergrün-, Nelken-, Anis- und Cassien-Oel) machen eine Ausnahme; das Cajeputöl hat die schwächste Wirkung auf die Lichtstrahlen. Das die meisten Differenzen bietende Rotationsvermögen scheint kaum zur Unterscheidung der Oele dienen zu können, sofern ebensowohl verschiedene Proben desselben rohen Oels, wie auch die abgeschiedenen Kohlenwasserstoffe von einander abweichen. Ein Zusatz von Terpentinöl würde jedoch in fast allen Fällen eine Erniedrigung des spec. Gew. und Zusammenziehung des Spectrums bedingen. Ueber die weniger genau bekannten, in der vorstehenden Tabelle aufgeführten Oele giebt Gladstone noch Folgendes an: Das Oel von *Atherosperma moschatum* (Victoria Sassafrasöl) wird durch Destillation der getrockneten Rinde des Baums erhalten; es ist blafsgelb, riecht eigenthümlich und destillirt fast ganz bei 224°. Das *Lorbeeröl* (aus den Beeren von *Laurus nobilis*) liefert bei der Rectification (zuletzt über Natrium) einen bei 171° siedenden Kohlenwasserstoff, $C_{20}H_{16}$, von dem spec. Gew. 0,8502 bei 20°. Der sauerstoffhaltige Theil siedet bei 252°, hat bei 20° das spec. Gew. 1,066 und besteht aus *Nelkensäure*, $C_{20}H_{12}O_4$, deren Brechungsindex (1,5402 für D und 1,5539 für F bei 18°) er auch besitzt. Das *Birkenrindeöl* (von *Betula alba*) enthält neben einem nach Juchten riechenden Oel von höherem, aber nicht constantem Siedepunkt einen bei etwa 171° siedenden, dem Cymol nahestehenden Kohlenwasserstoff. *Calmusöl* besteht fast ganz aus einem bei 260° siedenden Kohlenwasserstoff; gegen Ende der Destillation geht eine kleine Menge des unten erwähnten blauen Körpers über. Das *Cascarillöl* trennt sich bei der Destillation in zwei Kohlenwasserstoffe von sehr verschiedenem Siede-

Optisches Verhalten verschiedener ätherischer Oele.

Optisches Verhalten verschiedener ätherischer Oele.

punkt; der eine riecht nach Limonenöl, der andere ist dem aus Calmusöl ähnlich. Das *Cedernholzöl* (von *Juniperus virginiana*) ist dickflüssig, sauerstoffhaltig und destillirt gröfstentheils bei 271°. *Cedratöl* (aus der Rinde von *Citrus medica*, besteht, wie das Limonenöl, fast ganz aus einem Kohlenwasserstoff. *Citronellaöl* (aus den Blättern von *Andropogon Schoenanthus*) besteht fast ganz aus einem sauerstoffhaltigen, bei 200° siedenden Oel von dem spec. Gew. 0,8741 bei 20°. *Dillöl* (aus den Samen von *Anethum graveolens*) enthält eine beträchtliche Menge eines bei 173° siedenden Kohlenwasserstoffs $C_{20}H_{16}$, verschieden in den optischen Eigenschaften von denen des Terpentinöls. *Hollunderöl* (aus den Blüthen von *Sambucus nigra*) entwickelt beim Erhitzen zuerst etwas Wasser und Schwefelwasserstoff, sodann destillirt ein Kohlenwasserstoff, $C_{20}H_{16}$, während ein weifser, aus Aether krystallisirender Körper zurückbleibt, der sich nur wenig in Alkohol und gar nicht in Kali oder Ammoniak löst. Das Oel der Blätter von *Eucalyptus resinifera* besteht hauptsächlich aus einem nach Terpentinöl riechenden Kohlenwasserstoff $C_{20}H_{16}$; das von *Eucalyptus oleosa* ist dem Cajeputöl ähnlich. Das *indische Geraniumöl* (wahrscheinlich identisch mit dem ostindischen Grasöl, von *Andropogon Ivarancusa*) enthält mehrere durch Destillation kaum zu trennende Körper. Das Oel von *Andropogon Nardus* (Lemon-grass oil) ist kaum von dem Citronellaöl zu unterscheiden. Die Oele von *Melaleuca ericifolia* und *linarifolia* gleichen dem Cajeputöl. Das Oel der *Mentha viridis* enthält einen dem Terpentinöl sehr ähnlichen Kohlenwasserstoff neben einem, dem Carvol isomeren Körper, von dem Siedepunkt 225° und dem spec. Gew. 0,9515. Das *Myrthenöl* (von *Myrtus communis*) besteht zu $^3/_4$ aus einem Kohlenwasserstoff, $C_{20}H_{16}$, von dem Siedepunkt 160 bis 170°; der rothbraune Rückstand entwickelt Schwefelwasserstoff. *Myrrhenöl* siedet bei etwa 266° und liefert ein sauerstoffhaltiges, leicht verharzendes Oel. Das in alkoholischer Lösung blau schillernde *Neroliöl* (aus den

Blüthen von *Citrus Aurantium*) zerfällt bei der Destillation in einen bei 173° siedenden Kohlenwasserstoff und in ein sauerstoffhaltiges Oel, dem die Fluorescenz und der eigenthümliche Geruch zukommt. *Muskatnufsöl* enthält, neben einem dem Carven ähnlichen Kohlenwasserstoff, einen sauerstoffhaltigen Körper, von dem Siedepunkt 224° und dem spec. Gew. 0,9466. Das von *Pogostemon Patchouli* Lindl. abstammende *Patchouliöl* ist bräunlichgelb, etwas dickflüssig und liefert bei 257° einen dem Cubebenöl ähnlichen Kohlenwasserstoff; der höher siedende Theil enthält den beim Wermuthöl erwähnten blauen Körper. *Rosmarinöl* besteht fast ganz aus einem Kohlenwasserstoff, der dem aus Myrthenöl ähnlich ist. *Rosenholzöl* (von *Convolvulus scoparius*) ist etwas dickflüssig und besteht zu 4/5 aus einem bei 249° siedenden Kohlenwasserstoff, $C_{20}H_{16}$, der nach Rosen und Santelholz riecht. *Santelholzöl* enthält Sauerstoff und destillirt bei 293°. Das tiefrothe *Quendelöl* (von *Thymus Serpyllum*) besteht fast ganz aus einem dem Terpentinöl ähnlichen Kohlenwasserstoff. Das dem Nardenöl ähnlich riechende *Verbenaöl* (von *Aloysia citriodora*) ist roth und liefert bei der Destillation ein sauerstoffhaltiges Oel, während der zurückbleibende verharzte Theil beim Erhitzen Schwefelwasserstoff entwickelt. — *Wermuthöl* (von *Artemisia absinthium*) enthält neben einem Kohlenwasserstoff ein sauerstoffhaltiges Oel (nach Leblanc $C_{20}H_{16}O_2$) und einen mit den letzten Antheilen übergehenden, noch nicht rein dargestellten tiefblauen Körper, das *Coerulein* (1).

Optisches Verhalten verschiedener ätherischer Oele.

(1) S. Piesse (Chem. News VIII, 245, 278; Pharm. J. Trans. [2] V, 277; kürzer Compt. rend. LVII, 1016; Chem. Centr. 1864, 320; J. pr. Chem. XCII, 320) nennt diesen blauen Körper *Azulen*. Derselbe habe das spec. Gew. 0,91, entspreche der Formel $C_{16}H_{13}$, HO und bilde einen blauen Dampf, welcher nach Versuchen von Brewster die Fähigkeit das Licht zu absorbiren in besonderem Grade an der Stelle zeige, welche zwischen den Fraunhofer'schen Linien A und B liege.

Optisches Verhalten verschiedener ätherischer Oele.

Dasselbe wird, wie es scheint, von Natrium nicht angegriffen, aber bei der Destillation in eine harzartige Masse verwandelt. Es löst sich in Aether, Alkohol, Benzol und ätherischen Oelen, enthält keinen Schwefel, entwickelt aber mit Natronkalk erhitzt Ammoniak. Die Lösung zeigt ein (von Gladstone näher beschriebenes) characteristisches Spectrum. Durch Säuren und Alkalien wird die Farbe in Grün umgewandelt. Der nämliche blaue Körper wird durch Destillation des Kamillen- und Schafgarbenöls erhalten. Ersteres liefert zuerst einen Kohlenwasserstoff in geringer Menge, dann bei etwa 200° ein sauerstoffhaltiges Oel und zuletzt bis zu 320°, unter Rücklassung eines braunen, nicht in Alkohol aber in Aether löslichen Körpers, das blaue Oel, das als eine Auflösung des Farbstoffs in einem Oel von hohem Siedepunkt zu betrachten ist. Es löst sich leicht in Eisessig und Schwefelkohlenstoff und wird durch schweflige Säure, Schwefelkohlenstoff, Bromwasser oder Thierkohle nicht entfärbt. — Gladstone giebt ferner noch eine tabellarische Uebersicht des spec. Gew., Siedepunkts und der optischen Eigenschaften der aus ätherischen Oelen abstammenden Kohlenwasserstoffe. Dieselben zerfallen danach in zwei Gruppen, von welchen die eine zahlreichere die Kohlenwasserstoffe $C_{20}H_{16}$ umfaſst, deren spec. Gew. unter 0,9 und deren Siedepunkt zwischen 160 und 176° liegt. Dieselben haben auch alle einen kleineren Brechungsindex (etwa 1,46) und eine gröſsere Empfindlichkeit (Verminderung des Brechungsindex beim Erhöhen der Temperatur um 10°). Die zweite Gruppe enthält die Kohlenwasserstoffe aus Nelken-, Rosenholz-, Cubeben-, Calmus-, Cascarill- und Patchouli-Oel, deren spec. Gew. etwas über 0,9, der Siedepunkt zwischen 249 und 260° liegt und die wahrscheinlich der Formel $C_{30}H_{24}$ entsprechen. Das spec. Brechungsvermögen beider Gruppen ist kaum verschieden, während auch bei sehr nahe verwandten Kohlenwasserstoffen das Rotationsvermögen oft bedeutend abweicht.

Wurmsamenöl.

Nach Kraut und Wahlforfs (1) besitzt das durch Kochen mit weingeistigem Kali von harzartigen Bestandtheilen befreite Wurmsamenöl $C_{20}H_{18}O_2$ (2) ein geringes Rotationsvermögen nach links, für 100 MM. Oel 2°,1 betragend. Ein inactiver Bestandtheil läſst sich durch gebrochene Destillation nicht abscheiden, wohl aber trübt sich das völlig entwässerte Oel bei der Destillation, sofern ein kleiner Theil des Oels in Wasser und in den Kohlenwasserstoff $C_{20}H_{16}$ zerlegt wird. Der durch Destillation des Wurmsamenöls über wasserfreie Phosphorsäure entstehende, von Völkel (3) als *Cynen*, $C_{12}H_9$, beschriebene Kohlenwasserstoff entspricht nach Kraut und Wahlforfs der Formel $C_{20}H_{16}$. Er siedet bei 172 bis 175° und zeigt kein Rotationsvermögen. Eine Mischung von Wurmsamenöl mit einer gesättigten Lösung von Zweifach-Jodkalium erstarrt zu einem Brei dunkler, metallgrün glänzender Nadeln, die sich nicht umkrystallisiren lassen und an der Luft unter Entwickelung von Jod zu einer braunen Masse zerflieſsen. Sie werden beim Erhitzen mit Wasser rasch zersetzt und geben an unterschwefligs. Natron $^3/_4$ des Jodgehalts ab. Die Analyse der nicht ganz reinen Verbindung gab Zahlen, welche sich auf die Formel $C_{20}H_{18}O_2$, $2HO + J$ zu beziehen scheinen.

Anethol.

K. Kraut und Fr. Schlun (4) haben den von Ersterem (5) Anethol genannten flüssigen wie festen Bestandtheil des Anis- und Fenchelöls bezüglich ihres optischen Verhaltens untersucht und gefunden, daſs beide Körper inactiv sind und daſs die von Luboldt und Buignet am Fenchelöl beobachtete rechtsdrehende Eigen-

(1) Ann. Ch. Pharm. CXXVIII, 293; Arch. Pharm. [2] CXIX, 81; Vierteljahrsschr. pr. Pharm. XIII, 212; Bull. soc. chim. VI, 282. — (2) Vgl. Jahresber. f. 1862, 460. — (3) Jahresber. f. 1854, 590. — (4) Arch. Pharm. [2] CXVI, 24; im Ausz. Zeitschr. Chem. Pharm. 1863, 359; Chem. Centr. 1863, 975. — (5) L. Gmelin's Handb. der Chemie (4. Aufl.) VII, 183.

Anethol. schaft ausschliefslich nur dem beigemengten Kohlenwasserstoff, $C_{20}H_{16}$, zukommt. Fenchelöl und Anisöl sind beide Gemenge von flüssigem und festem Anethol nach verschiedenen Verhältnissen; das Fenchelöl enthält aufserdem den eben erwähnten Kohlenwasserstoff. Das feste Anethol aus beiden Oelen schmilzt bei 21°,1, siedet bei 232° und hat das spec. Gew. 0,989 bei 28°. Das Anisoïn kann sowohl aus dem festen wie dem flüssigen Anethol, wie auch aus dem Metanethol (am bequemsten aus Anisöl mit Vitriolöl) erhalten werden. Bei der trockenen Destillation zerfällt das reine Anisoïn (und zwar ohne Bildung des von Gerhardt beobachteten Metanetholcamphers) in übergehendes Metanethol und eine weitere isomere Modification, das *Isanethol*, welches zurückbleibt. Das *Metanethol* siedet bei 232°,5, hat das spec. Gew. 0,9706 bei 18°, läfst sich, wie oben erwähnt, in Anisoïn und durch mehrstündiges Erhitzen auf 320° theilweise in Isanethol umwandeln. Das *Isanethol*, $C_{20}H_{12}O_2$, ist eine hellgelbe, dickflüssige, dem venetianischen Terpentin ähnliche Masse, welche bei 380° keine Veränderung erfährt, sich leicht in Aether, weniger in Weingeist löst und in Berührung mit Schwefelsäure in Anisoïn übergeht. Keine der Modificationen des Anethols erleidet mit weingeistigem Kali eine Zersetzung. Festes Anethol erstarrt nach einigem Stehen mit Phosphorsuperchlorid zu einer körnigen Masse, aus welcher durch Wasser ein dickflüssiges, nicht destillirbares Oel abgeschieden wird, dessen Zusammensetzung der Formel $C_{20}H_{11}ClO_2$ entspricht.

Cumarin. C. Zwenger und H. Bodenbender (1) haben das im Steinklee (*Melilotus officinalis*) enthaltene *Cumarin* näher untersucht. Es ist, wie schon früher von Zwenger und

(1) Ann. Ch. Pharm. CXXVI, 257; im Ausz. J. pr. Chem. XC, 169; Chem. Centr. 1863, 803; Vierteljahrsschr. pr. Pharm. XIII, 252; Bull. soc. chim. VI, 145; Phil. Mag. [4] XXVII, 107.

Cumarin.

Dronke (1) angedeutet wurde, verschieden von dem Cumarin der Tonkabohnen. Behandelt man das zur dünnen Extractconsistenz verdampfte wässerige Decoct des Steinklees so lange mit Aether, als der letztere noch eine saure Reaction annimmt, und kocht dann die nach dem Abdestilliren des Aethers bleibende grüne Masse wiederholt mit viel Wasser aus, so scheiden sich beim Erkalten grofse wohlausgebildete Krystalle aus; eine concentrirtere Lösung trübt sich zuerst milchicht und setzt krystallinisch erstarrende Oeltropfen ab. Die Mutterlauge enthält neben einer neuen krystallisirbaren Säure, der *Melilotsäure*, ein saures Oel, dessen ammoniakalische Lösung sich an der Luft grün färbt. Die ausgeschiedenen Krystalle (von welchen 25 Pfd. trockenes Kraut etwa 5 Grm. liefern) werden durch wiederholtes Umkrystallisiren aus Wasser unter Zusatz von Thierkohle und etwas Weingeist rein erhalten; sie sind eine Verbindung des Tonka-Cumarins mit Melilotsäure. Dieselbe bildet farblose, scheinbar rhomboïdische Tafeln oder auch feine seideglänzende Nadeln; sie schmeckt gewürzhaft bitter, riecht beim Erwärmen wie das Cumarin aus Tonkabohnen, löst sich wenig in kaltem, leichter in siedendem Wasser, sehr leicht in Alkohol und Aether. Die wässerige, deutlich sauer reagirende Lösung wird durch basisch-essigs. Bleioxyd oder in der Siedehitze durch Bleizucker und Ammoniak gelb gefällt. Eisenchlorid giebt einen rothbraunen Niederschlag; Goldchlorid, sowie salpeters. Silberoxyd-Ammoniak in der Siedehitze werden reducirt. Beim langsamen Erhitzen an der Luft verflüchtigt sich die Verbindung ohne Schmelzung, indem die Dämpfe zuerst nach Cumarin, dann nach Zimmtöl riechen; bei raschem Erhitzen schmilzt sie bei 128°, in einer engen verschlossenen Röhre bei 125° und in wenig heifsem Wasser bei 98°. Die Analyse entspricht der Formel $C_{36}H_{16}O_{10}$.

(1) In der im Jahresber. f. 1862, 496 citirten Abhandl. über das Rutin.

Cumarin. Mit Ammoniak zersetzt sich die Verbindung schon in der Kälte, indem sich Melilotsäure löst, während gewöhnliches, mit dem der Tonkabohnen identisches Cumarin, $C_{18}H_6O_4$, gröfstentheils ungelöst bleibt. Es krystallisirt in farblosen vierseitigen Säulen, schmilzt bei 64°, reagirt neutral, wird nur durch Bleizucker und Ammoniak gefällt und liefert mit Kalihydrat geschmolzen Salicylsäure. Vermischt man die Lösung des melilots. Cumarins (oder auch die wässerige Abkochung des oben erwähnten Aetherextracts) unter sorgfältiger Vermeidung eines lösend wirkenden Ueberschusses mit Bleiessig und wascht dann den erst nach längerem Stehen abfiltrirten Niederschlag zuerst mit Wasser und nach dem Trocknen (zur Entfernung von freiem Cumarin) mit Alkohol und Aether, so liefert er durch Zersetzung mit Schwefelwasserstoff die durch Umkrystallisiren aus Weingeist und wiederholtes Fällen mit Bleiessig zu reinigende *Melilotsäure*, $C_{18}H_{10}O_6$. Dieselbe löst sich mit stark saurer Reaction leicht in Wasser, Weingeist und Aether und krystallisirt in kleinen, dendritisch vereinigten Prismen von schwach aromatischem Geruch und adstringirend saurem Geschmack. Sie schmilzt bei 82° und verflüchtigt sich ohne Rückstand, indem sie in Wasser und in ölartiges, nach Zimmtöl riechendes Anhydrid zerfällt; letzteres reagirt neutral, ist in Wasser schwer löslich und geht bei längerer Berührung damit wieder in Melilotsäure über. Mit Alkalien und Ammoniak bildet die Melilotsäure eine grün fluorescirende Lösung, durch Salpetersäure wird sie in Pikrinsäure verwandelt. Sie zersetzt kohlens. Salze, löst Eisen unter Wasserstoffentwickelung und bildet meist krystallisirbare, sauer reagirende, in Wasser und Weingeist leicht lösliche Salze. Die freie Säure wird durch Bleiessig und in der Wärme auch durch Eisenchlorid gefällt. Das Bleisalz, $C_{18}H_9PbO_6$, ist ein krystallinischer, in überschüssigem Bleiessig, aber nicht in kaltem Wasser oder Weingeist löslicher Niederschlag. In dem melilots. Cumarin $C_{36}H_{16}O_{10} = C_{18}H_6O_4 + C_{18}H_{10}O_6$ sind die bei-

den Bestandtheile direct ohne Ausscheidung von Wasser mit einander vereinigt. Unverbundenes Cumarin (wie es in den Tonkabohnen und im Waldmeister vorhanden ist) enthält der Steinklee nicht, so wenig wie die Gartenraute und die Fahamblätter. Es bleibt noch darzuthun, ob in den beiden letzteren das Cumarin ebenfalls an Melilotsäure gebunden ist. Cumarin.

J. Chautard (1) hat Näheres über den schon im Jahresbericht f. 1853, S. 430 erwähnten linksdrehenden, fast ausschliefslich nur in dem ätherischen Oel der *Matricaria Parthenium* L. vorkommenden Campher mitgetheilt (vgl. auch S. 394). Das Oel enthält neben dem Campher zwei flüssige Verbindungen in wechselnder Menge. Die eine, unter 200° siedend und linksdrehend, hat die Zusammensetzung des Terpentinöls, $C_{20}H_{16}$, unterscheidet sich aber von diesem darin, dafs sie mit Salzsäure nur eine flüssige Verbindung bildet. Sie wird, wie auch der Campher, vorzugsweise durch Destillation der Blätter unmittelbar vor der Blüthezeit gewonnen. Der andere, hauptsächlich in den Blüthen vorhandene, flüssige Bestandtheil ist sauerstoffreicher als der Campher, rechtsdrehend und oberhalb 220° siedend. Der beim Abkühlen des Oels auf — 10° sich nur theilweise abscheidende Campher wird am besten durch Erhitzen des Oels mit Salpetersäure, die mit dem gleichen Vol. Wasser verdünnt ist, und nochmalige Destillation der im Retortenhals sich ansetzenden, zwischen Papier geprefsten Krystalle gewonnen. Dafs er in dem Oel fertig gebildet vorhanden ist, geht daraus hervor, dafs man ihn auch durch Destillation des Oels im Kohlensäurestrom abscheiden kann. Er ist weifs, durchsichtig, riecht rein campherartig, schmilzt bei 175°, siedet bei 204° und sublimirt in kleinen Octaëdern. Das spec. Gew. ist 0,9853 bei 18°, die gefundene Dampfdichte 5,504 Campher.

(1) J. pharm. [3] XLIV, 13.

Campher. und die Zusammensetzung entspricht, wie die des rechtsdrehenden Camphers der Laurineen, der Formel $C_{20}H_{16}O_2$. Er löst sich sehr leicht in Alkohol, Aether, Chloroform, fetten und flüchtigen Oelen und wird durch Wasser aus der alkoholischen Lösung vollständig, aus der in Chloroform als teigartige, hartnäckig das Lösungsmittel zurückhaltende Masse gefällt. Behandelt man den in Phosphorchlorür gelösten Campher mit Chlor, so tritt unter Entwickelung von Salzsäure Schwärzung ein und Wasser scheidet dann eine zähe chlorhaltige Verbindung ab. Mit concentrirter Salpetersäure entsteht Camphersäure, die sich von der gewöhnlichen nur durch das Rotationsvermögen unterscheidet. Durch Erwärmen mit concentrirter Schwefelsäure erleidet er eine ähnliche Veränderung wie der gewöhnliche Campher. Wasser scheidet dann ein schwach aromatisch riechendes, farbloses Oel ab, welches bei — 10° nicht erstarrt, bei 240° siedet und der Formel $C_{20}H_{16}O_2$ entspricht. Es hat das spec. Gew. 0,974 bei 6°, wirkt nicht auf das polarisirte Licht und verwandelt sich mit heifser Salpetersäure in ein weiches Harz, ohne Bildung von Camphersäure. Chautard betrachtet dieses Product als identisch mit dem von Ihm (1) früher beschriebenen Camphren. Das Rotationsvermögen des Matricariacamphers ist unter sonst gleichen Bedingungen der Zahl nach (33°) dasselbe, wie das des gewöhnlichen Camphers; letzterer ist aber rechtsdrehend, ersterer linksdrehend. — Chautard hat aufserdem das Rotationsvermögen einer gröfseren Zahl ätherischer Oele ermittelt; hinsichtlich der gefundenen, sich meist nur auf Gemenge von wechselnder Zusammensetzung beziehenden Zahlen verweisen wir auf die Abhandlung.

Das Product der trockenen Destillation des Camphers mit Thon (brenzliches Oel des Camphers nach Bouil-

(1) Jahresber. f. 1857, 483.

lon-Lagrange) ist nach K. Kraut (1) ein Gemenge von Cymen mit unzersetztem Campher.

Guajakharz. C. Kosmann (2) hat einige Versuche angestellt, um darzuthun, dafs die Angabe Hadelich's (3), das Guajakharz enthalte kein Glucosid, unbegründet sei. Er fand, dafs der in Alkohol lösliche Theil des Harzes nach dem Kochen mit verdünnter Schwefelsäure und Abscheiden der letzteren mit kohlens. Baryt eine geringe Menge (auf 9 Grm. nur 0,40 Grm.) einer organischen Substanz liefert, welche alkalische Kupferlösung reducirt.

Gummiharz des Perubalsambaums. Das aus dem Perubalsambaum (*Myroxylon Pereirae*) schwitzende Gummiharz enthält nach Attfield (4) 77,4 pC. Harz, 17,1 pC. Gummi (ähnlich dem arabischen Gummi), 1,5 Holzfaser und 4 pC. Wasser nebst wenig flüchtigem Oel. Das Harz ist unkrystallisirbar und röthet schwach Lackmus in alkoholischer Lösung. Diese auf der Rinde sich findende Ausschwitzung ist demnach ganz verschieden von dem demselben Baum entnommenen Perubalsam.

Farbstoffe. Indig. Erhitzt man, nach Alf. Schwartz (5) reines krystallisirtes Indigblau mit überschüssigem Chlorbenzoyl, so entsteht (entsprechend der Gleichung : $C_{16}H_5NO_2 + C_{14}H_5O_2Cl = HCl + C_{16}H_4(C_{14}H_5O_2)NO_2$) *Benzoylindigotin* als brauner, amorpher, bei 108° schmelzbarer Körper. Dasselbe ist unlöslich in Wasser und in Essigsäure, wenig löslich in Alkohol, ziemlich löslich in Aether. Aus der Lösung in Schwefelsäure wird es durch Wasser unverändert ge-

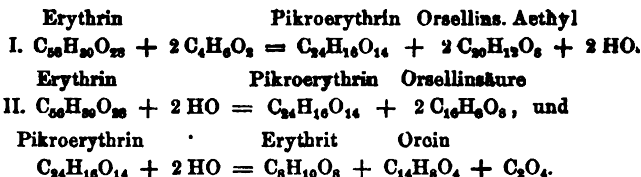
(1) Arch. Pharm. [2] CXVI, 41; J. pharm. [3] XLV, 105. — (2) Bull. soc. chim. V, 391; Chem. Centr. 1864, 348. — (3) Jahresber. f. 1862, 466. — (4) Pharm. J. Trans. [2] V, 248. — (5) Compt. rend. LVI, 1050; Bull. soc. chim. V, 518; Zeitschr. Chem. Pharm. 1863, 396; J. pr. Chem. XCI, 382; Chem. Centr. 1863, 926.

fällt. Bei 240° entwickelt es unter Zersetzung reichliche weiſse und gelbe Dämpfe. Mit Isatin und Chlorbenzoyl entsteht ganz ähnlich sich verhaltendes dunkelbraunes *Benzoylisatin*, $C_{16}H_4(C_{14}H_5O_2)NO_4$.

Flechtenstoffe. J. Stenhouse (1) hat einige weitere Beobachtungen über Flechtenstoffe mitgetheilt. Das Material dazu war theils aus der südamerikanischen Varietät der *Roccella tinctoria* (der Limaflechte), theils aus der *Roccella tinctoria var. fuciformis* (der Angolaflechte) dargestellt. Er bestätigt die Angaben Hesse's (2) bezüglich der Zusammensetzung des dibromorsellins. Aethyls, $C_{16}H_5Br_2(C_4H_5)O_8$. Die entsprechende Methylverbindung, $C_{16}H_5Br_2(C_2H_3)O_8$, wie sie von Stenhouse durch Kochen von Erythrin mit Holzgeist und Behandeln des gebildeten Aethers mit Brom erhalten wurde, krystallisirt in farblosen, platten Nadeln. Sofern diese Aether, gleichgültig ob sie aus Erythrin (aus der Angolaflechte) oder aus Alphaorsellinsäure (aus der Limaflechte) dargestellt sind, dieselben Eigenschaften besitzen, glaubt Stenhouse, daſs Schunck's (3) Ansicht gegründet sei, daſs nämlich aus Lecanorsäure, Erythrinsäure, Alpha- und Beta-Orsellinsäure durch Kochen mit Alkohol ein und dieselbe Aetherart (Heeren's Pseudoerythrin) gebildet werde. Stenhouse hat ferner beobachtet, daſs der von Ihm schon 1848 (4) erhaltene Erythrit (Erythroglucin) [für welchen er dieselbe Formel, $C_8H_{10}O_8$, findet, wie Luynes (5)] sich neben Orcin merkwürdigerweise auch bildet, wenn alphaorsellins. Aethyl 5 bis 6 Stunden mit Kalk oder einem anderen Alkali ge-

(1) Lond. R. Soc. Proc. XII, 263; Chem. News VIII, 52; Ann. Ch. Pharm. CXXV, 353; im Ausz. Ann. ch. phys. [3] LXVIII, 205; Bull. soc. chim. V, 503; Zeitschr. Chem. Pharm. 1863, 75; J. pr. Chem. LXXXVIII, 250; Chem. Centr. 1863, 855. — (2) Jahresber. f. 1861, 700. — (3) Jahresber. f. 1847 u. 1848, 764. — (4) Jahresber. f. 1847 u. 1848, 755. — (5) Jahresber. f. 1862, 479; vgl. auch diesen Bericht S. 502 ff.

kocht wird, während Alphaorsellinsäure selbst unter denselben Umständen nur Orcin liefert. Daſs die Aethylgruppe bei der Bildung des Erythrits eine bestimmte Rolle spielt, schlieſst Stenhouse auch aus dem Umstand, daſs aus alphaorsellins. Methyl beim Kochen mit Alkalien nur Orcin, aber kein Erythrit und auch kein mit diesem homologer Körper erhalten wird. Bei der Destillation von Erythrit mit starker Jodwasserstoffsäure im Kohlensäurestrom geht eine kleine Menge eines schweren ölartigen Körpers über, dessen Zusammensetzung auf Jodbutyl oder Jodpropyl deutet (vgl. S. 503). Vermischt man eine wässerige Lösung von Betaorcin mit Brom, so entsteht ein wahrscheinlich dem Tribromorcin verwandter, in Nadeln krystallisirbarer Körper, welcher nur wenig in Wasser aber leicht in Alkohol und Aether löslich ist. Für die Metamorphosen des Erythrins bei Einwirkung von Alkohol (I) oder von Alkalien (II) in der Siedehitze giebt Stenhouse die nachstehenden Gleichungen : Flechtenstoffe.



Erythrin — Pikroerythrin — Orsellins. Aethyl

I. $C_{56}H_{30}O_{28} + 2\,C_4H_6O_2 = C_{24}H_{16}O_{14} + 2\,C_{20}H_{12}O_8 + 2\,HO$.

Erythrin — Pikroerythrin — Orsellinsäure

II. $C_{56}H_{30}O_{28} + 2\,HO = C_{24}H_{16}O_{14} + 2\,C_{16}H_8O_8$, und

Pikroerythrin — Erythrit — Orcin

$C_{24}H_{16}O_{14} + 2\,HO = C_8H_{10}O_8 + C_{14}H_8O_4 + C_2O_4$.

Schmelzendes Orcin zersetzt nach Luynes (1) trockenes kohlens. Natron unter Entwickelung von Kohlensäure; aus einer Lösung von kiesels. Natron wird durch wässeriges Orcin Kieselsäure abgeschieden und ein Krystall von Orcin verwandelt sich in einer siedenden Lösung von kiesels. Natron ohne Aenderung der Form in gelatinöse Kieselsäure. Eine concentrirte und schwach saure Lösung von schwefels. Chinin oder Cinchonin trübt sich mit con- Orcin.

(1) Compt. rend. LVII, 161; Bull. soc. chim. V, 567; Ann. Ch. Pharm. CXXX, 31; J. pr. Chem. XCII, 249; Zeitschr. Chem. Pharm. 1863, 562; Chem. Centr. 1864, 227.

Orcin. centrirtem wässerigen Orcin unter Abscheidung einer ölartigen, an der Luft fest werdenden Verbindung der Base mit Orcin. Pyrogallussäure erzeugt unter denselben Umständen mit schwefels. Chinin einen gelben krystallinischen Niederschlag. Das von Schunck und Stenhouse durch Einwirkung von Chlor auf Orcin neben einem harzartigen Körper erhaltene Substitutionsproduct läfst sich nach Luynes durch Behandlung des Orcins mit chlors. Kali und Salzsäure rein darstellen. Es ist das dem schon bekannten Tribromorcin entsprechende *Trichlororcin*, $C_{14}H_5Cl_3O_4$. Beim Uebergiefsen des Orcins mit Salpetersäurehydrat tritt Feuererscheinung ein; trägt man ersteres aber nach und nach in abgekühlte rauchende Säure ein, so löst es sich ohne Entwickelung rother Dämpfe und durch Wasser wird dann eine rothe, in Alkalien lösliche Masse gefällt. Läfst man die Dämpfe von gewöhnlicher Salpetersäure (von 40°) langsam auf Orcin einwirken, so werden die Krystalle des letzteren zuerst braun, dann roth, unter Bildung eines vom Orceïn verschiedenen Farbstoffs. Derselbe löst sich in Wasser, Alkohol und Aether, er färbt ohne Beize Wolle und Seide roth und wird durch Ammoniak vorübergehend, durch fixe Alkalien dauernd violett und durch Säuren wieder hellroth. Durch Kochsalz wird die wässerige Lösung gefällt, aber nach dem Auswaschen des Salzes ist der Farbstoff wieder in Wasser löslich.

Atrosin. Das alkoholische Extract der Tollkirschwurzel enthält nach F. Hübschmann (1) in geringer Menge einen schwarzen, durch Ammoniak fällbaren Körper, das *Atrosin*, von welchem Er vermuthet, er bedinge im reinen Zustande das tiefe Schwarz der reifen Tollkirsche und in Verbindung mit einer Säure das gesättigte Roth des Safts. Derselbe sei in Wasser, Alkohol und Aether unlöslich, in

(1) N. Jahrb. Pharm. XIX, 369; Chem. Centr. 1863, 864; Russ. Zeitschr. Pharm. II, 329.

wässerigen Säuren aber löslich und werde daraus durch Ammoniak als schwarzes Pulver gefällt.

Paracarthamin.

Bezüglich des Vorkommens des im neutralen Zustande grüngelb oder bräunlich gefärbten, durch Säuren roth und durch Alkalien oder Bleiessig grün werdenden *Paracarthamins* bemerkt Stein (1), dafs durch Ausziehen von Kork mit Alkohol, der mit salzs. Gas gesättigt ist, eine rothe Lösung erhalten werde, welche sich wie die des Paracarthamins verhalte. Die rothe Rinde von *Cornus sanguinea* wird mit alkoholischer Kalilösung bisweilen ganz grün und auch in der jungen Rinde der Kugelacacie, des Brombeerstrauchs, in den rothen unfruchtbaren Ausläufern der *Euphorbia cyparissias* und in der zwischen Marksubstanz und Rinde vorhandenen Schicht der Weide findet sich Paracarthamin. Die von Stein (2) mit Paracarthamin, welches aus Melin (Rutin) oder Meletin (Quercetin) mittelst Natriumamalgam dargestellt war, ausgeführten Analysen ergaben theils der Formel $C_{40}H_{24}O_{21}$, theils der Formel $C_{20}H_{14}O_{7}$ entsprechende Zahlen; auch ist die Zusammensetzung verschieden, wenn die Lösung des Farbstoffs längere Zeit der Luft ausgesetzt war.

Farbstoffe der Blüthen.

Der rothe Fleck in der Blüthe von *Aesculus Hippocastanum*, so wie die anfangs gelbe dann rothe Blüthe von *Aesculus Pavia* färben sich nach Stein (3) wie Paracarthamin mit weingeistigem Natron grün. In anderen rothen Blüthen wird zwar der Farbstoff durch Alkalien grün, aber durch essigs. Thonerde, -Magnesia und -Manganoxydul blau, während das Paracarthamin durch diese Salze ebenfalls grün wird. Dieser rothe Farbstoff scheint derselbe zu sein, wie der der blauen Blüthen, sofern *Hya-*

(1) J. pr. Chem. LXXXVIII, 298; Arch. Pharm. [2] CXVI, 68; Zeitschr. Chem. Pharm. 1863, 256. — (2) J. pr. Chem. LXXXIX, 491; Zeitschr. Chem. Pharm. 1863, 467; Bull. soc. chim. VI, 55. — (3) J. pr. Chem. LXXXIX, 495; Zeitschr. Chem. Pharm. 1863, 471; Chem. Centr. 1864, 400.; Dingl. pol. J. CLXXIII, 78.

cinthus botryoïdes und *Centaurea Cyanus* durch alkoholische Salzsäure roth, dann durch Alkalien grün und durch die genannten essigs. Salze, ja selbst durch kohlens. Magnesia und phosphors. Kalk wieder blau werden. Das Grün entsteht demnach durch starke, das Blau durch schwache Basen und bei unvollständiger Sättigung lassen sich selbst Uebergänge von Roth zu Blau hervorrufen. Stein nimmt hiernach an, der blaue Farbstoff sei eine Verbindung des rothen Farbstoffs mit einer Base und zwar mit Kalk, sofern die Asche der Kornblume sehr viel Kalk enthalte.

Farbstoffe der Blätter.

Chatin und Filhol (1) haben den früheren Angaben (2) sich anschliefsende Mittheilungen über die Farbstoffe der Blätter gemacht. Blätter, Blüthen und auch andere Gewebe von raschem Wachsthum enthalten eine Substanz A, welche in Berührung mit Sauerstoff braun wird und dann die Herbstfarbe der Blätter bedingt. Chlorophyll wird durch Licht und Luft gelblichbraun und dann durch Salzsäure nur in dem Falle wieder grün, wenn es etwas Xanthin enthält. Alkalien begünstigen diese, von einer Absorption des Sauerstoffs begleitete Veränderung des Chlorophylls. Die Oberfläche junger Blätter (und auch der Blumenblätter) ist mit einer wachsartigen Substanz bedeckt, welche gegen den Herbst hin mehr und mehr verschwindet. Taucht man grüne Blätter in Aether oder besser ammoniakhaltigen Aether und setzt sie dann der Luft aus, so nehmen sie bald, unter Kohlensäurebildung, die Farbe abgestorbener Blätter an, sofern die Substanz A jetzt leichter der Wirkung des Sauerstoffs verfällt. Die meisten weifsgefleckten Blätter werden unter diesen Umständen braun und nur in seltenen Fällen (bei *Acer negundo*) bleiben sie weifs, sofern ausnahmsweise die Substanz A fehlt. Die Blätter einiger Pflanzen (des Apfel-

(1) Compt. rend. LVII, 39; Instit. 1863, 214. — (2) Jahresber. f. 1854, 615; f. 1860, 535.

baums z. B.) werden gegen das Ende des Sommers gelb und dann roth, nie zuerst roth und dann gelb. Die gelben Blätter werden durch die auf einander folgende Wirkung von ammoniakhaltigem Aether und Luft unter Sauerstoffaufnahme roth und durch schweflige Säure oder andere Desoxydationsmittel wieder gelb. Bei anderen Pflanzen werden die Blätter oder auch die Früchte nur gelb, nie roth, wie Chatin und Filhol annehmen in Folge einer nur bis zu diesem Punkt vorschreitenden Oxydation. Die roth gewordenen Blätter enthalten gewöhnlich noch von der gelben Substanz, welche von dem rothen Farbstoff überlagert ist. Erstere läfst sich durch Aether ausziehen und wird dann in Berührung mit Ammoniak und Luft rasch roth. Während die roth gewordenen Blätter der Rebe (*Vitis*) das von Chevreul und Fremy auch in anderen Pflanzen beobachtete Cyanin enthalten, findet sich in den rothen Berberis-Blättern ein anderer, im diffusen Lichte sich nicht färbender Körper. Aether entzieht (jedoch nur im Frühling) den Blättern des Nufsbaums (*Juglans regia*) eine farblose, durch Ammoniak und Luft sehr schön violett werdende Substanz. Grüne, gelbe, weifse, rothe oder braune Blätter färben sich mit einer Lösung von Eisenchlorid in Aether mehr oder weniger dunkelschwarz. Sie enthalten, wie fast alle krautartigen Theile der Pflanzen, stets Quercitrin, häufig Gerbsäure, bisweilen auch Gallussäure. Bei der Herbstfärbung verschwinden diese Stoffe wieder und zwar in der Reihenfolge, wie sie genannt sind. Zur Erkennung der Gerbsäure neben Quercitrin empfehlen Chatin und Filhol alkalische Kupferoxydlösung, welche wohl von ersterer aber nicht vom Quercitrin reducirt werde. Farbstoffe der Blätter.

Fordos (1) hat einige dürftige Versuche mit dem Grüner Farbstoff des Holzes.

(1) Compt. rend. LVII, 50; N. Arch. ph. nat. XVIII, 107; Zeitschr. Chem. Pharm. 1863, 694; Chem. Centr. 1864, 111; Dingl. pol. J. CLXXI, 466.

Cumarin. Mit Ammoniak zersetzt sich die Verbindung schon in der Kälte, indem sich Melilotsäure löst, während gewöhnliches, mit dem der Tonkabohnen identisches Cumarin, $C_{18}H_6O_4$, grösstentheils ungelöst bleibt. Es krystallisirt in farblosen vierseitigen Säulen, schmilzt bei 64°, reagirt neutral, wird nur durch Bleizucker und Ammoniak gefällt und liefert mit Kalihydrat geschmolzen Salicylsäure. Vermischt man die Lösung des melilots. Cumarins (oder auch die wässerige Abkochung des oben erwähnten Aetherextracts) unter sorgfältiger Vermeidung eines lösend wirkenden Ueberschusses mit Bleiessig und wascht dann den erst nach längerem Stehen abfiltrirten Niederschlag zuerst mit Wasser und nach dem Trocknen (zur Entfernung von freiem Cumarin) mit Alkohol und Aether, so liefert er durch Zersetzung mit Schwefelwasserstoff die durch Umkrystallisiren aus Weingeist und wiederholtes Fällen mit Bleiessig zu reinigende *Melilotsäure*, $C_{18}H_{10}O_6$. Dieselbe löst sich mit stark saurer Reaction leicht in Wasser, Weingeist und Aether und krystallisirt in kleinen, dendritisch vereinigten Prismen von schwach aromatischem Geruch und adstringirend saurem Geschmack. Sie schmilzt bei 82° und verflüchtigt sich ohne Rückstand, indem sie in Wasser und in ölartiges, nach Zimmtöl riechendes Anhydrid zerfällt; letzteres reagirt neutral, ist in Wasser schwer löslich und geht bei längerer Berührung damit wieder in Melilotsäure über. Mit Alkalien und Ammoniak bildet die Melilotsäure eine grün fluorescirende Lösung, durch Salpetersäure wird sie in Pikrinsäure verwandelt. Sie zersetzt kohlens. Salze, löst Eisen unter Wasserstoffentwickelung und bildet meist krystallisirbare, sauer reagirende, in Wasser und Weingeist leicht lösliche Salze. Die freie Säure wird durch Bleiessig und in der Wärme auch durch Eisenchlorid gefällt. Das Bleisalz, $C_{18}H_9PbO_6$, ist ein krystallinischer, in überschüssigem Bleiessig, aber nicht in kaltem Wasser oder Weingeist löslicher Niederschlag. In dem melilots. Cumarin $C_{36}H_{16}O_{10} = C_{18}H_6O_4 + C_{18}H_{10}O_6$ sind die bei-

den Bestandtheile direct ohne Ausscheidung von Wasser mit einander vereinigt. Unverbundenes Cumarin (wie es in den Tonkabohnen und im Waldmeister vorhanden ist) enthält der Steinklee nicht, so wenig wie die Gartenraute und die Fahamblätter. Es bleibt noch darzuthun, ob in den beiden letzteren das Cumarin ebenfalls an Melilotsäure gebunden ist. Cumarin.

J. Chautard (1) hat Näheres über den schon im Jahresbericht f. 1858, S. 430 erwähnten linksdrehenden, fast ausschliefslich nur in dem ätherischen Oel der *Matricaria Parthenium* L. vorkommenden Campher mitgetheilt (vgl. auch S. 394). Das Oel enthält neben dem Campher zwei flüssige Verbindungen in wechselnder Menge. Die eine, unter 200° siedend und linksdrehend, hat die Zusammensetzung des Terpentinöls, $C_{20}H_{16}$, unterscheidet sich aber von diesem darin, dafs sie mit Salzsäure nur eine flüssige Verbindung bildet. Sie wird, wie auch der Campher, vorzugsweise durch Destillation der Blätter unmittelbar vor der Blüthezeit gewonnen. Der andere, hauptsächlich in den Blüthen vorhandene, flüssige Bestandtheil ist sauerstoffreicher als der Campher, rechtsdrehend und oberhalb 220° siedend. Der beim Abkühlen des Oels auf — 10° sich nur theilweise abscheidende Campher wird am besten durch Erhitzen des Oels mit Salpetersäure, die mit dem gleichen Vol. Wasser verdünnt ist, und nochmalige Destillation der im Retortenhals sich ansetzenden, zwischen Papier geprefsten Krystalle gewonnen. Dafs er in dem Oel fertig gebildet vorhanden ist, geht daraus hervor, dafs man ihn auch durch Destillation des Oels im Kohlensäurestrom abscheiden kann. Er ist weifs, durchsichtig, riecht rein campherartig, schmilzt bei 175°, siedet bei 204° und sublimirt in kleinen Octaëdern. Das spec. Gew. ist 0,9853 bei 18°, die gefundene Dampfdichte 5,504 Campher.

(1) J. pharm. [3] XLIV, 13.

Cellulose. sung von Cellulose in Kupferoxydammoniak erforderlich, die man am Zweckmäſsigsten in der Art erhält, daſs man in einem Scheidetrichter abwechselnde Lagen von Baumwolle und Kupferspähnen mit Ammoniak übergieſst und die langsam abgelaufene Flüssigkeit wiederholt damit in Berührung bringt, bis die Lösung die gewünschte Stärke besitzt. Diese Lösung wird bekanntlich durch Säuren (selbst Kohlensäure), durch Salze oder Zucker unter Abscheidung der Cellulose, durch Kochen unter gleichzeitiger Fällung von Kupferoxyd zersetzt. Vermischt man eine möglichst kohlensäurefreie Lösung der Cellulose in Kupferoxyd-Ammoniak (wie man sie durch Schütteln einer concentrirten Auflösung von Kupferoxyd-Ammoniak mit Kalkmilch und Lösen der Baumwolle im Filtrat bei Luftabschluſs erhalten kann) mit neutralem essigs. Bleioxyd, so entsteht ein nur Cellulose und Bleioxyd enthaltender, in seiner Zusammensetzung aber wechselnder Niederschlag. Eine der Formel $C_{12}H_{10}O_{10}$, 2 PbO entsprechende Verbindung bildet sich, wiewohl nur langsam, durch Einwirkung von feingeriebenem Bleioxyd auf die nicht zu concentrirte Lösung der Cellulose in Kupferoxydammoniak. Sofern sich hieraus ergiebt, daſs die Cellulose mit 2 Aeq. einer Base verbindbar ist, vermuthet Mulder, daſs die Lösung derselben in Kupferoxydammoniak die Verbindung $C_{12}H_{10}O_{10}$, CuO, NH_4O enthalte und daſs die in dieser Lösung durch Kali, Natron, Baryt oder Kalk entstehenden blauen gallertartigen Niederschläge analog zusammengesetzt seien. Metallisches Zink fällt aus der blauen Lösung von Cellulose-Kupferoxydammoniak nach und nach alles Kupfer unter Bildung einer farblosen Flüssigkeit, welche ähnliche Eigenschaften besitzt, wie die Kupferverbindung. Gegen das polarisirte Licht verhält sich diese farblose Lösung der Cellulose ganz unwirksam (1). — Mulder (2) beob-

(1) Vgl. auch Béchamp, Jahresber. f. 1856, 674; f. 1860, 521. — (2) Scheik. Onderz. III. deel, tweede stuk, Onderz. 156.

achtete ferner, dafs sich beim Erhitzen von reinem (schwedischem) Filtrirpapier mit Wasser auf 200° eine kleine Menge Zucker (Glucose) bildet.

Fulminose.

Ch. Blondeau (1) ist der Ansicht, dafs in der Schiefsbaumwolle die Cellulose in eine isomere Modification, die *Fulminose*, umgewandelt sei. Diese Modification entstehe durch Einwirkung starker Säuren oder auch der Wärme allein auf die Cellulose und bilde den Hauptbestandtheil des s. g. Pergamentpapiers (des Products der kurzen Einwirkung von concentrirter Schwefelsäure auf Filtrirpapier). Die Fulminose verändert sich nicht in Berührung mit Wasser, Säuren oder Alkalien; in rauchender Salpetersäure löst sie sich nicht wie gewöhnliches Papier, bildet aber damit eine Nitroverbindung. Einige Zeit auf 100° erwärmt wird sie so brüchig, dafs sie pulverisirt werden kann; bei 140° zerfällt sie sogleich in Wasser und in poröse, äufserst leicht entzündliche Kohle. Ein Stück Baumwollenzeug verwandelt sich zwischen heifsen Ziegelsteinen ohne Aenderung des Aussehens in eine sehr brüchige und wie Zunder entzündliche Substanz. Die Fulminose zersetzt sich bei derselben Temperatur wie die Schiefsbaumwolle; sie löst sich in einem Gemenge von Alkohol und Aether, wie auch in Essigäther und verwandelt sich in Essigsäure in eine gallertartige Masse. Kocht man Schiefsbaumwolle mit Schwefelammonium, so bleibt eine Substanz, welche wie die Fulminose bei 140° sogleich in Wasser und Kohle (ohne Bildung von Kohlenwasserstoffen und Essigsäure) zerfällt. — Das durch Einwirkung der Salpetersäure auf Stärke entstehende Xyloïdin enthält nach Blondeau eine analoge isomere Modification der Stärke, das *Fulminam*. Man erhält dasselbe durch Zerreiben von mit Schwefelsäure befeuchtetem Stärkmehl, Auflösen des Breies in Wasser und Fällen mit Alkohol als

(1) Ann. ch. phys. [3] LXVIII, 462.

weifsen amorphen Niederschlag, der sich von dem Stärkmehl durch sein gummiartiges Aussehen und seine Löslichkeit in Wasser und vom Dextrin dadurch unterscheidet, dafs die Lösung das polarisirte Licht nach links ablenkt. Das Fulminam löst sich nicht in weingeisthaltigem Wasser, färbt sich mit Jod blau, bläht sich in der Wärme auf und zersetzt sich bei 120° in Wasser und leicht verbrennliche Kohle. Eine Substanz von denselben Eigenschaften erhält man beim Kochen von Stärkmehl mit Wasser und Fällen der Lösung mit Alkohol oder beim Behandeln von Xyloïdin mit Schwefelammonium.

Schiefsbaumwolle.

Schiefsbaumwolle löst sich, nach E. Mulder (1), in Kupferoxydammoniak zu einer grünen, mit Säuren sich nicht trübenden Flüssigkeit. Fällt man nach dem Ansäuren mit Essigsäure das Kupfer mit Schwefelwasserstoff aus, so erhält man ein gelbes Filtrat. Auch in Ammoniak löst sich die Schiefsbaumwolle, wiewohl weit langsamer, mit gelber Farbe auf. Die Lösung enthält, neben nicht näher untersuchten Zersetzungsproducten, nur Oxalsäure. — Beim längeren Kochen von Schiefsbaumwolle mit überschüssigem Ammoniak entsteht nach E. Guignet (2) eine braune Lösung, aus welcher durch Essigsäure eine braune, amorphe, kaum in Wasser, aber in Alkalien und Säuren lösliche stickstoffhaltige Substanz gefällt wird. Die abfiltrirte Lösung enthält aufser einem braunen durch Bleisalze fällbaren Körper eine grofse Menge von salpeters. und auch salpetrigs. Ammoniak. A. Béchamp (3) erinnert bezüglich der Angaben Guignet's an Seine früheren (4) Beobachtungen über das Verhalten der Schiefsbaumwolle gegen Ammoniak.

(1) Scheik. Onderz. III. deel, tweede stuk, Onderz. 157. — (2) Compt. rend. LVI, 358; Bull. soc. chim. V, 114; Zeitschr. Chem. Pharm. 1863, 191; J. pr. Chem. LXXXIX, 251; Chem. Centr. 1863, 689. — (3) Bull. soc. chim. V, 289; Chem Centr. 1863, 690. — (4) Jahresber. f. 1855, 681.

Pyroxylin.

E. Divers (1) beobachtete, dafs aus schwedischem Filtrirpapier mittelst Salpeterschwefelsäure bereitetes, in Aether lösliches Pyroxylin bei mehrjähriger Aufbewahrung im zerstreuten Licht sich unter Entwickelung von rothen Dämpfen in eine gallertartige Masse verwandelte, welche Er nach ihren Eigenschaften für Pectinsäure hält. Oxalsäure war nicht gebildet, wohl aber enthielt das saure Waschwasser der in Wasser und verdünnten Säuren unlöslichen, in Alkalien leicht löslichen, gallertartigen Substanz, einen in neutraler Lösung durch essigs. Blei fällbaren Körper, der das Verhalten der Parapectinsäure zeigte.

Stärkmehl.

Nach W. Kabsch (2) löst sich Stärkmehl bei anhaltendem Erhitzen in Glycerin und wird als lösliche Modification aus dieser Lösung durch Weingeist wieder gefällt. Auch Speichel bewirkt vollkommene Lösung. Leichter lösliche Haloïdsalze sollen das Aufquellen der Stärke bei gewöhnlicher Temperatur begünstigen, während wieder andere Salze, je nach der Concentration der Lösung, die Kleisterbildung mehr oder weniger verhindern.

P. Guichard (3) betrachtet auf Grund des nachstehenden Verhaltens die Jodstärke als eine wirkliche chemische Verbindung. Bei Gegenwart von Alkohol wird Stärkmehl durch Jod nicht gebläut und ebenso verliert die in gelinder Wärme entfärbte Jodstärke nach dem Zusatz von Alkohol die Fähigkeit, beim Erkalten wieder blau zu werden. Mit Aether färbt sich die entfärbte Jodstärke sogleich aber nur vorübergehend unter Bildung eines blauvioletten Niederschlags. Chlorcalcium und Bleiessig geben mit der Jodstärke einen blauen Niederschlag,

(1) Chem. Soc. J. [2] I, 91; Chem. News VII, 154; Zeitschr. Chem. Pharm. 1863, 287; J. pr. Chem. XCI, 58; Chem. Centr. 1863, 690; Bull. soc. chim. VI, 46. — (2) Zeitschr. anal. Chem. II, 216; im Ausz. Chem. Centr. 1864, 303. — (3) Bull. soc. chim. V, 115, 278; Chem. Centr. 1863, 844.

Stärkmehl. der wie die letztere, jedoch langsamer beim Erhitzen mit Wasser farblos und beim Erkalten wieder blau wird. Das Wasser, in welchem die Entfärbung stattfand, bleibt beim Erkalten farblos und wird durch salpeters. Silber nicht gefällt. Sehr beträchtliche Mengen von blauer Jodstärke lassen sich durch sehr wenig salpeters. Silber und ohne Bildung eines Niederschlags (wenn die Lösung der Jodstärke schon einige Zeit bereitet war) entfärben; Jodkalium bedingt dann augenblicklich Färbung und Abscheidung von Jodsilber. Die blaue Lösung von Jodstärke wird durch einige Krystalle von Jodkalium roth, unter Bildung von Zweifach-Jodkalium, und ebenso bildet sich beim Vermischen von Stärkmehl mit einer Lösung von Jod in Jodkalium erst nach einiger Zeit etwas blaue Jodstärke. Beim Schütteln von mit Jod übersättigter Jodstärke mit Alkohol entsteht ein blauer Niederschlag, während die überstehende Flüssigkeit den Jodüberschufs enthält; auch Aether erzeugt diesen (jedoch dunkleren) Niederschlag. An der Luft verliert die Jodstärke nach einigen Monaten die Farbe, Salpetersäure ruft dieselbe aber wieder hervor; auch die durch Einleiten von Luft oder Wasserstoff entfärbte Jodstärke wird durch Salpetersäure wieder blau. Guichard nimmt hiernach an, die Jodstärke enthalte das Jod in zwei verschiedenen Zuständen: als farbloses Jodür (wie es wahrscheinlich auch unter dem Einflufs der Wärme entsteht), und als freies, in dem Jodür gelöstes und die blaue Färbung bedingendes Jod. Es steht diese Ansicht in Einklang mit dem Verhalten zu salpeters. Silber. Eine wässerige Jodlösung wird durch salpeters. Silber sogleich gefällt; eine Lösung von Jod in stärkehaltigem Wasser giebt aber anfangs nur einen geringen Niederschlag, sofern lediglich das freie Jod sogleich, das im farblosen Jodür enthaltene jedoch erst in dem Mafse ausgefällt wird, als es durch die Salpetersäure abgeschieden wird. Enthält die Flüssigkeit schon von vornherein Jodkalium, so färbt sie sich durch ausgeschiedenes

Jod; gegen Ende der Reaction bringt dagegen ein Zusatz von Jodkalium (oder Chlorkalium) keine Färbung mehr hervor. Chlorcalcium verhält sich anders, wahrscheinlich weil die Jodstärke durch dasselbe sogleich gefällt wird. Die wässerige Lösung der Jodstärke wird beim Erhitzen anfangs gelblich wie Jodwasser, sofern sich das freie Jod von dem farblosen Jodür trennt; beim Erkalten stellt sich dann die blaue Farbe wieder ein; erhitzt man die Lösung länger, mit der Vorsicht, dafs die Joddämpfe völlig entfernt werden, so bleibt nur das farblose Jodür, welches nicht beim Erkalten, wohl aber durch einen Tropfen Salpetersäure blau wird. — Nach R. Kemper (1) entfärbt sich Jodstärke bei Gegenwart von Traubenzucker erst nach längerem Stehen, rascher aber und schon bei gewöhnlicher Temperatur, wenn aufser dem Traubenzucker etwas kohlens. Natron zugefügt wird. — Nägeli (2) beschreibt das Verhalten des Jods gegen Stärkmehl und zellige Membranen von dem Gesichtspunkt des Einflusses, welchen die Anziehung des Jods zu verschiedenen Substanzen, die Menge des Wassers oder des Jods, die Temperatur u. s. w. auf die eintretende Färbung oder Entfärbung ausüben. Wir müssen bezüglich der Einzelnheiten auf die Abhandlung verweisen. Stärkmehl.

R. Kemper (3) hat einige Versuche über das Verhalten des Dextrins zu alkalischer Kupferlösung angestellt, aus welchen hervorzugehen scheint, dafs verdünnte (einprocentige) Dextrinlösungen das Kupferoxyd nicht reduciren, wohl aber concentrirtere, und dafs das Dextrin beim Kochen mit verdünnter Kalilösung nicht in Zucker übergeht. Dextrin.

R. Günsberg (4) beobachtete bei Gelegenheit von Versuchen, Dextringummi in zuckerhaltigen Lösungen mit- Gummi.

(1) Arch. Pharm. [2] CXV, 253; Chem. Centr. 1864, 288. — (2) Instit. 1863, 263. — (3) Arch. Pharm. [2] CXV, 250; Chem. Centr. 1864, 319; Vierteljahrsschr. pr. Pharm. XIII, 436. — (4) J. pr. Chem. LXXXVIII, 237; Dingl. pol. J. CLXIX, 67; Chem. Centr. 1863, 460; Vierteljahrsschr. pr. Pharm. XIII, 255; Bull. soc. chim. V, 526.

Gummi. telst Alkohol volumetrisch zu bestimmen (1), dafs zur Ausfällung des Dextringummis aus einer Pflanzenleim enthaltenden Lösung (der Bierwürze) eine gröfsere Menge Alkohol erforderlich sei, als aus einer reinen Gummilösung und dafs Dextringummi und Pflanzenleim bei Gegenwart von Säure nicht in jedem Verhältnifs sich mischen. In der sauren Lösung des Pflanzenleims entsteht auf Zusatz von Dextringummi ein weder in mehr Säure noch im Ueberschufs der Gummilösung verschwindender Niederschlag. Ganz so verhält sich das Dextringummi auch gegen Albumin. Versetzt man eine klare, mit nur wenig einer Mineralsäure oder einer beliebigen Menge einer organischen Säure angesäuerte kalte Lösung von Eieralbumin mit Dextringummi (gleichgültig ob dasselbe mittelst Diastase oder Schwefelsäure aus Stärkmehl bereitet war), so entsteht ein starker flockiger Niederschlag, der sich weder in einem Ueberschufs von Säure, noch von Dextrin auflöst. Zur vollständigen Ausfällung des Albumins ist eine bestimmte Menge des Dextrins erforderlich und je nachdem mehr oder weniger von letzterem zugefügt wird, bleibt entweder Dextrin oder Albumin in Lösung. Auch arabisches Gummi bewirkt in einer angesäuerten Albuminlösung einen Niederschlag, jedoch nur dann, wenn wenig Gummi im Verhältnifs zum Albumin zugefügt wird. Der geringste Ueberschufs an Gummi bringt den Niederschlag zum Verschwinden und die Lösung besitzt jetzt die (der schwach angesäuerten Albuminlösung vor dem Gummizusatz nicht zukommende) Fähigkeit, beim Erhitzen flockig zu gerinnen. Es läfst sich durch dieses Verhalten das Dextringummi von dem natürlichen (arabischen) Gummi unterscheiden.

Rohrzucker. F. V. Jodin (2) hat Seine Untersuchungen (3) über

(1) Vgl. Jahresber. f. 1861, 872. — (2) Compt. rend. LVII, 434; Bull. soc. chim. VI, 366; Chem. Centr. 1864, 278. — (3) Vgl. Jahresber. f. 1861, 722; f. 1862, 472.

die durch Einwirkung eines Alkoholferments entstehenden Rohrzucker.
Modificationen des Rohrzuckers fortgesetzt. Von der Vorstellung ausgehend, dafs der Rohrzucker (die Saccharose), der unter gewissen Umständen in Parasaccharose (mit dem Drehungsvermögen nach rechts = + 107°) und in Levulose (mit dem Drehungsvermögen nach links = — 107°) übergehen könne, auch eine der Traubensäure entsprechende inactive Modification bilden müsse, suchte Jodin diese letztere Zuckerart zu erzeugen. Nach Seiner Angabe bildet sich die inactive Saccharose, wenn man eine mit phosphors. Natron und schwefels. Ammoniak in bestimmten Verhältnissen gemischte Lösung von Candiszucker der Luft darbietet, wo ein die alkoholische Gährung bedingendes Ferment, eine der gewöhnlichen Bierhefe ähnliche, aber in der Wirkung auf den Zucker verschiedene Torulacee auftritt. Die hierbei gebildete inactive Saccharose scheint nicht zu krystallisiren; sie reducirt alkalische Kupferlösung nicht und verhält sich gegen verdünnte Säuren wie der Rohrzucker, sofern durch deren Einwirkung eine linksdrehende und auch Kupferoxyd reducirende Zuckerart entsteht. Während aber das Rotationsvermögen der aus Rohrzucker entstehenden Modification (nach Dubrunfaut ein Gemenge gleicher Aeq. Glucose mit dem Drehungsvermögen nach rechts = + 53° und Levulose, mit dem Drehungsvermögen nach links = — 106°) = — 26° ist, beträgt das Rotationsvermögen des aus inactiver Saccharose entstehenden Products — 69°. Die beiden aus Rohrzucker entstehenden Zuckerarten lassen sich mittelst Kalk trennen, sofern die rechtsdrehende Form (Glucose) ein sehr leichtlösliches, die linksdrehende Form dagegen ein schwerlösliches Kalksaccharat bildet. Auch die aus der inactiven Saccharose mittelst Säuren erzeugten, wie es scheint sämmtlich linksdrehenden, aber von der Levulose verschiedenen Modificationen lassen sich nach Jodin auf Grund der verschiedenen Löslichkeit ihrer Kalkverbindungen von einander trennen. Das Verfahren selbst

sowie die weiteren Eigenschaften dieser Zuckerarten sind jedoch von Ihm nicht näher angegeben. — C. Scheibler (1) hat gefunden, dafs die von Dubrunfaut (2) beschriebene Ausscheidung von Traubenzucker aus dem (neben diesem noch linksdrehenden nicht krystallisirbaren Zucker enthaltenden) Product der Einwirkung von Säuren auf Rohrzucker nur unter Mitwirkung des Lichts, nicht aber im Dunkeln und zwar um so rascher erfolgt, je intensiver das Licht ist. Sofern der Honig der Bienen dieselbe Erscheinung zeigt, vermuthet Scheibler, dafs hierin der Grund zu suchen sei, warum die Bienen den Eintritt des Lichts in den Stock sorgfältig zu verhindern suchen.

Traubenzucker.

Aus einer 2 Aeq. Traubenzucker (aus Stärkmehl bereitet) und 1 Aeq. Bromnatrium enthaltenden wässerigen Lösung krystallisirt nach J. Stenhouse (3) bei langsamer Verdunstung eine der Formel $C_{24}H_{24}O_{24} + NaBr$ entsprechende Verbindung. Die Krystalle, obwohl wasserfrei, sind nach W. H. Miller's Bestimmung mit der Chlornatriumverbindung $C_{24}H_{24}O_{24}$, $NaCl + 2HO$ isomorph; es sind Rhomboëder mit 76°40' Endkantenwinkel; ihre Endecken sind durch die zurundend auftretende Endfläche abgestumpft (0R : R berechnet = 115°4'). Aus einer Lösung von Traubenzucker und Chlorkalium krystallisirt keine Verbindung, sondern nur ein Gemenge beider Substanzen.

E. Röders (4) untersuchte einen Honig, welcher von ausschliefslich mit Traubenzucker gefütterten Bienen stammte. Derselbe war hart, gelbweifs und weit weniger süfs als gewöhnlicher Honig. Er enthielt nur Rechtstraubenzucker, keine Spur Invertzucker oder Rohrzucker. In Heidhonig wurde dagegen nur Invertzucker (Rechts-

(1) Dingl. pol. J. CLXIX, 379; J. pharm. [3] XLIV, 452; Bull. soc. chim. VI, 281. — (2) Jahresber. f. 1847 u. 1848, 792; f. 1849, 464; f. 1856, 637. — (3) Chem. Soc. J. [2] I, 297; im Ausz. Ann. Ch. Pharm. CXXIX, 286; Chem. Centr. 1864, 64; Bull. soc. chim. VI, 60. — (4) Arch. Pharm. [2] CXVI, 29; Vierteljahrsschr. pr. Pharm. XIII, 214; im Ausz. Zeitschr. Chem. Pharm. 1863, 359; Chem. Centr. 1863, 1008.

traubenzucker und Linksfruchtzucker zu gleichen Aequivalenten) gefunden; Cubahonig enthielt aufser Invertzucker überwiegend Rechtstraubenzucker, aber ebenfalls keinen Rohrzucker.

Gummisäure.

E. Reichardt (1) hat die Producte genauer untersucht, welche bei der Einwirkung von Kupferoxyd auf Traubenzucker in alkalischer Lösung entstehen. Versetzt man frisch gefälltes Kupferoxyd mit einem Uebermafs von Traubenzucker, so tritt in der klaren tiefblauen Lösung schon bei gewöhnlicher Temperatur, rascher bei 30 bis 40°, sehr rasch bei 60° Reduction ein; bei grofsem Ueberschufs an Alkali färbt sich in der Wärme die Lösung leicht gelb oder braun, bei geringem Ueberschufs neutralisirt sich das Alkali, indem dann die Reduction aufhört. Wendet man auf 1 Aeq. Traubenzucker, $C_{12}H_{14}O_{14}$, genau 10 Aeq. Kupferoxyd (CuO) als lösliches Kupfersalz an, so bildet sich selbst bei einem Ueberschufs an Alkali keine klare Lösung; gleichwohl erfolgt die Reduction des Kupferoxyds vollständig. Zur Gewinnung der aus dem Zucker entstehenden Producte — Gummisäure und Gummi — verfährt man am besten in folgender Weise: Man erwärmt 50,73 Th. essigs. Kupfer ($C_4H_3CuO_4 + HO$) und 10 Th. (oder etwas mehr) Traubenzucker mit stets nur wenig überschüssigem Alkali auf 60° bis zur vollständigen Reduction und vermischt dann das nur wenig gefärbte, mit Essigsäure schwach übersättigte Filtrat mit Bleizucker oder im neutralen Zustande mit Chlorbaryum. Der Niederschlag besteht aus einem gummis. Salz; die abfiltrirte Flüssigkeit enthält Gummi, welches durch Bleiessig oder besser durch Bleizucker und Ammoniak ausgefällt wird. Zur Darstellung der *Gummisäure* zerlegt man das gut aus-

(1) Ann. Ch. Pharm. CXXVII, 297; Arch. Pharm. [2] CXVII, 29; Chem. Centr. 1864, 45; Bull. soc. chim. VI, 197; vgl. auch die von Bödeker und Struckmann (Jahresber. f. 1856, 648) mittelst Milchzucker erhaltenen Resultate.

Gummisäure gewaschene Bleisalz mit Schwefelwasserstoff, das Barytsalz mit verdünnter Schwefelsäure und verdunstet das Filtrat in ganz gelinder, 60° nicht übersteigender Wärme. Die leicht sich dunkel färbende Säure aus dem Bleisalz verwandelt man zweckmäfsig vorher durch Neutralisiren mit Ammoniak und Fällen mit Chlorbaryum in das Barytsalz. Die Gummisäure, $C_8H_5O_{10}$ (?), ist leicht in Wasser und Weingeist löslich, schmeckt und reagirt stark sauer und krystallisirt in rhombischen Säulen, welche beim Erwärmen über 60° sich zersetzen. Schon bei 100 bis 120° entwickeln sich weifse, saure, weder Wasser noch Kohlensäure enthaltende Dämpfe; bei 130° tritt Bräunung, bei 150° Schmelzung ein, indem sich neben den sauren Zersetzungsproducten auch Wasser bildet; bei 200° beträgt der Gewichtsverlust 55 pC. und der Rückstand ist dann fast unlöslich in Wasser. Die gummis. Alkalien sind leichtlöslich, das Kalksalz, $2\,CaO, C_8H_5O_{10} + 2\,HO + HO$, ist ein flockiger, in Säuren wie in Chlorcalcium leichtlöslicher Niederschlag; das auch in verdünnter Essigsäure schwerlösliche Barytsalz, $2\,BaO, C_8H_5O_{10} + HO$, zersetzt sich schon bei 100° unter Bildung von Wasser und Kohlensäure; das Bleisalz, $3\,PbO, C_8H_5O_{10} + 3\,HO$, ist schwer in Essigsäure, leicht in Salpetersäure löslich; das Silbersalz, $2\,AgO, C_8H_5O_{10}$, ist ein gelblicher, rasch sich schwärzender Niederschlag, der bei 135 bis 150° unter Verpuffung sich zersetzt. Das neben Gummisäure gleichzeitig entstehende Gummi wird mit Bleizucker und Ammoniak gefällt und nach der Zersetzung des gut ausgewaschenen Niederschlags mit Schwefelwasserstoff durch Verdampfen des sich dunkel färbenden Filtrats, nochmaliges Lösen in wenig Wasser und wiederholtes Fällen mit Alkohol erhalten. Ein Gehalt an Alkali ist auf diesem Wege nicht zu entfernen. Es ist geschmacklos, von schwach saurer Reaction, leicht in Wasser zu einer klebenden Flüssigkeit löslich, selbst etwas zerfliefslich. Mit Salpetersäure bildet es Oxalsäure, mit Schwefelsäure Zucker und mit essigs.

Kupfer bei Gegenwart von Alkali eine blaue Flüssigkeit, die beim Kochen einen grünlichen Niederschlag giebt. Aus der Analyse des 21,8 pC. Natron enthaltenden Gummi-Natrons und des 32,2 pC. Baryt enthaltenden Gummi-Baryts berechnet Reichardt für das Gummi die Formel $C_{12}H_{13}O_{13}$; die Natronverbindung wäre dann 5 NaO, 3 $C_{12}H_{13}O_{13}$, die durch Digeriren mit kohlens. Baryt erhaltene Barytverbindung 7 BaO, 6 $C_{12}H_{13}O_{13}$. Für die Bildung der Gummisäure und des Gummi's aus Zucker giebt Reichardt die Gleichung :



$$C_{24}H_{24}O_{24} + 20\,CuO = 2\,C_6H_5O_{10} + C_{12}H_{13}O_{13} + HO + 10\,Cu_2O.$$

Schönbein ist im Verfolg Seiner Untersuchungen über Ozon und Antozon und über die Verbreitung der Materien, welche die Bildung derselben veranlassen, zu Ansichten vom Wesen der Gährungsprocesse geführt worden, welche sowohl von den bisherigen, als von den durch die Forschungen Pasteur's und Anderer in den Vordergrund getretenen Vorstellungen abweichen. In der hierauf bezüglichen Abhandlung (1) erinnert Schönbein zunächst daran, dafs schon früher das Vorkommen ozonbildender Substanzen im Pflanzenreiche von Ihm nachgewiesen wurde (2). Er hat nun weiter gefunden, dafs sehr viele Pflanzen- und Thierstoffe Wasserstoffsuperoxyd zu zerlegen und wasserstoffsuperoxydhaltige Guajactinctur zu bläuen vermögen. In mehr oder weniger hohem Grade besitzen diese Eigenschaft : Kleber, Diastase, Emulsin, Myrosin und Hefe (diese bläut jedoch die wasserstoffsuperoxydhaltige Guajactinctur nicht), alle frischen Samen und Wurzeln und meistens auch die übrigen frischen Pflanzentheile; ferner Blutkörperchen, Speichel (der am Morgen abgesonderte ist der wirksamste), Nasenschleim und die Schleimhäute im Allgemeinen, sowohl im frischen als im

Gährung, Fäulnifs und Verwesung.

(1) J. pr. Chem. LXXXIX, 323; im Ausz. Bull. soc. chim. V, 442; J. pharm. [3] XLIV, 358; Chem. Centr. 1864, 392. — (2) Jahresber. f. 1856, 265 ff.

Gährung, Fäulnifs und Verwesung.

trockenen Zustande (Harnblase des Schweins und Kälbermagen wurden geprüft; sie zersetzen das Wasserstoffsuperoxyd, bläuen jedoch die wasserstoffsuperoxydhaltige Guajactinctur nicht). Die meisten der genannten vegetabilischen Substanzen geben, mit Wasser zerstampft, einen Auszug, welcher die Guajactinctur schon für sich bläut, diese Eigenschaft jedoch nach kurzer Zeit verliert, indem er sich dunkler färbt, während er die Fähigkeit, Wasserstoffsuperoxyd zu zersetzen, noch behält; letztere wird beim Erhitzen auf 100°, sowie durch Schwefelwasserstoff vernichtet. Da die nämlichen Einflüsse auch die Wirksamkeit der Gährungserreger aufheben, so nimmt Schönbein an, dafs dieselben Substanzen, welche die Zersetzung des Wasserstoffsuperoxydes bewirken, gleichzeitig auch Fermente sind. Er spricht, an Seine früher gegebene Erklärung (1) der katalytischen Wirksamkeit des Platins anknüpfend, die Ansicht aus, dafs auch die Gährungsvorgänge auf einer katalytischen Wirkung jener Stoffe beruhen, durch welche eines oder das andere der Elemente einer Verbindung in einen allotropen Zustand übergeführt werde und die Verbindung selbst in Folge davon entweder zerfalle, wie bei der Gährung des Zuckers und der Spaltung der Glucoside, oder sich mit einer anderen vereinige, wie bei der Bildung von Glucose aus Stärkmehl und Wasser unter dem Einflufs der Diastase oder des Speichels (2). Schönbein bespricht noch, wie den Trägern der katalytischen Eigenschaft, bei ihrer allgemeinen Verbreitung im pflanzlichen und thierischen Organismus, ein wesentlicher Einflufs auf die Metamorphose des Stoffs zukommen müsse und stellt weitere Mittheilungen hierüber in Aussicht.

Pasteur hat Seine Forschungen über die Natur und die Wirkungsweise der Fermente nun auch auf die Fäul-

(1) Jahresber. f. 1862, 48. — (2) Auch Kleber und Emulsin führen nach Schönbein Stärke in Glucose über.

nifs und Verwesung ausgedehnt. — Die Fäulnifs definirt Derselbe in einer vorläufigen Notiz (1) als einen durch thierische Fermente von der Gattung *Vibrio* (die sechs bekannten Species dieser Gattung sind vielleicht ebensoviel besondere Fermente) hervorgerufenen und unterhaltenen Gährungsvorgang, an welchen sich bei freiem Luftzutritt stets ein Verwesungsprocefs anschliefst. — In einer fäulnifsfähigen, lufthaltigen Flüssigkeit, die in verschlossenem Gefäfse sich selbst überlassen bleibt, entwickeln sich zuerst Infusorien (*Monas crepusculum* und *Bacterium termo*), welche den Sauerstoff der Luft absorbiren und durch Kohlensäure ersetzen, wonach sie absterben und sich am Boden des Gefäfses als Niederschlag ansammeln. Hierauf beginnt die Entwickelung der Vibrionen, wenn die Flüssigkeit Keime derselben enthält, und gleichzeitig tritt die Fäulnifs ein. Sind solche Keime nicht zugegen, oder war der Sauerstoff nicht vollständig absorbirt, so findet (im letzteren Falle weil die Vibrionen nur in einer sauerstofffreien Atmosphäre leben können) (2) keine Fäulnifs statt. Unter allen Umständen werden jedoch die Fäulnifsproducte bei Luftabschlufs nicht weiter verändert. — Wenn die fäulnifsfähige Flüssigkeit dem vollen Luftzutritt ausgesetzt ist, so entwickeln sich die Sauerstoff consumirenden Infusorien wie im ersten Falle, aber in continuirlicher Weise; ihre successiven Generationen überziehen die Oberfläche der Flüssigkeit mit einer Haut, welche sich unaufhörlich erneuert und den Sauerstoff vom Innern der Flüssigkeit vollständig abschliefst. Der Vorgang nimmt dann den angegebenen Verlauf, die gebildeten Fäulnifsproducte zer- Gährung, Fäulnifs und Verwesung.

(1) Compt. rend. LVI, 1189; Instit. 1863, 201; Zeitschr. Chem. Pharm. 1863, 631; J. pr. Chem. XCI, 88; Chem. Centr. 1864, 467. — (2) Pasteur unterscheidet die Infusorien, welche nur bei Luftabschlufs leben oder wenigstens nur dann wie Fermente wirken, als Anaërobies oder Zymiques (von ζύμη Hefe), von solchen die, wie Monas und Bacterium, Sauerstoff nöthig haben; letztere nennt Er Aërobies oder Azymiques; vgl. auch S. 581, 583.

Gährung, Fäulnifs und Verwesung.

fallen jedoch ihrerseits unter dem Einflufs der oberflächlichen Infusorienschichte zuletzt vollständig in Wasser, Kohlensäure und Ammoniak. Die letzte Phase ist demnach ein Verwesungsprocefs (in sehr dünnen Flüssigkeitsschichten kann dieser ausschliefslich auftreten), welchem die Producte der Fäulnifs sowie die abgestorbenen Infusorien und Vibrionen durch die Vermittelung der Bacterien und Mucorarten unterliegen (1). Als Beispiel für den Unterschied im Erfolg, je nachdem die Luft frei zutreten kann oder abgeschlossen ist, führt Pasteur an, dafs die Fäulnifs des milchs. Kalks bei Luftabschlufs mit der Bildung von butters. Kalk und anderen Producten ihr Ende erreiche, während bei Luftzutritt auch der butters. Kalk schliefslich verschwinde. — Die Fäulnifs fester Substanzen (thierischer Leichen) beginnt an den Regionen (Oberfläche des Körpers, Darmcanal), wo sich Vibrionen oder ihre Keime vorfinden, von welchen die ersteren bis dahin durch die normale Ernährung der Organe an ihrer Wirksamkeit gehindert waren. Sind Vibrionen nicht vorhanden oder ist ihre Ausbildung gehemmt (wie bei einem Stück Fleisch, das in ein mit Weingeist imprägnirtes Tuch eingeschlagen und in einem verschlossenen Gefäfse verwahrt wird), so findet zwar die eigentliche Fäulnifs oder Zersetzung durch Vibrionen nicht statt; da aber die festen und flüssigen Bestandtheile nichts desto weniger auf einander reagiren, so entwickelt sich bei kleinen Mengen als Beweis einer Veränderung der eigenthümliche Wildpretgeruch; bei gröfseren treten die Erscheinungen des Brandes (*gangrène*) ein. Letzteren betrachtet Pasteur als von der Fäulnifs wesentlich verschieden und dem Reifen der Früchte nach der Trennung von der Mutterpflanze vergleichbar (2). —

(1) Vgl. Jahresber. f. 1861, 726. — (2) Nach J. Lemaire, welcher in der S. 582 angef. Mittheilung alle diese auf Fäulnifs bezüglichen Angaben Pasteur's bestreitet, findet die Fäulnifs nicht bei Abschlufs von Sauerstoff statt, auch ist die Gangräne nicht von derselben

Gährung, Fäulniſs und Verwesung.

Bezüglich der Verwesung hat Pasteur (1) eine Reihe von Versuchen mitgetheilt, welche Er als entscheidende Beweise dafür betrachtet, daſs organische Substanzen durch vollkommen reine Luft nicht oxydirt werden. — Wässeriger Hefenauszug, mit Zucker versetzt und zum Sieden erhitzt, wurde mit dem doppelten Volum ausgeglühter Luft in einen Glaskolben eingeschmolzen und 3 Jahre, zum Theil bei einer Temperatur von 25-30°, sich selbst überlassen. Die Flüssigkeit hatte nach Verlauf dieser Zeit ihre Durchsichtigkeit bewahrt; die Luft im Kolben zeigte die Zusammensetzung: O 18,1; CO_2 1,4; N 80,5 Vol. Harn und Milch, beide vorher zum Sieden erhitzt, wurden bei gleicher Behandlung und Dauer der Aufbewahrung ebenfalls nur spurweise oxydirt; der Harn hatte sich etwas dunkler gefärbt und Krystalle von Harnsäure und phosphors. Salzen abgeschieden, die Milch war nicht geronnen und reagirte noch alkalisch. Frischer Harn und frische Milch verhielten sich in ausgeglühter Luft ganz ähnlich. Wurden dieselben Substanzen mit gewöhnlicher Luft eingeschlossen, so war der ganze Sauerstoffgehalt derselben in wenigen Tagen unter gleichzeitiger Entwickelung wechselnder Mengen von Kohlensäure absorbirt. — Sägespähne von Eichenholz, die mit wenig Wasser zum Sieden erhitzt waren, absorbirten aus völlig reiner Luft in einem Monat nur wenige CC. Sauerstoff, während dieselbe Menge gleichartiger Spähne, befeuchtet aber nicht erhitzt und mit gewöhn-

verschieden und leben die Vibrionen nicht in einem sauerstoffreien Medium. Derselbe unterscheidet bei der Fäulniſs eine Periode des üblen Geruchs (période fétide), in welcher Er Infusorien von 30 verschiedenen Arten beobachtet hat, und eine darauf folgende Periode der Reinigung (d'épuration), in welcher diese Infusorien verschwinden und im Lichte durch grüne Materie (Euglenen, Vorticellen und Protococcusarten) ersetzt werden; bei Abschluſs des Lichtes kann diese Reinigungsperiode ebenfalls eintreten, die grüne Materie zeigt sich jedoch in diesem Falle nicht. — (1) Compt. rend. LVI, 734; Instit. 1863, 423; Bull. soc. chim. V, 479; Chem. News VII, 280; Chem. Centr. 1864, 465.

Gummi. telst Alkohol volumetrisch zu bestimmen (1), dafs zur Ausfällung des Dextringummis aus einer Pflanzenleim enthaltenden Lösung (der Bierwürze) eine gröfsere Menge Alkohol erforderlich sei, als aus einer reinen Gummilösung und dafs Dextringummi und Pflanzenleim bei Gegenwart von Säure nicht in jedem Verhältnifs sich mischen. In der sauren Lösung des Pflanzenleims entsteht auf Zusatz von Dextringummi ein weder in mehr Säure noch im Ueberschufs der Gummilösung verschwindender Niederschlag. Ganz so verhält sich das Dextringummi auch gegen Albumin. Versetzt man eine klare, mit nur wenig einer Mineralsäure oder einer beliebigen Menge einer organischen Säure angesäuerte kalte Lösung von Eieralbumin mit Dextringummi (gleichgültig ob dasselbe mittelst Diastase oder Schwefelsäure aus Stärkmehl bereitet war), so entsteht ein starker flockiger Niederschlag, der sich weder in einem Ueberschufs von Säure, noch von Dextrin auflöst. Zur vollständigen Ausfällung des Albumins ist eine bestimmte Menge des Dextrins erforderlich und je nachdem mehr oder weniger von letzterem zugefügt wird, bleibt entweder Dextrin oder Albumin in Lösung. Auch arabisches Gummi bewirkt in einer angesäuerten Albuminlösung einen Niederschlag, jedoch nur dann, wenn wenig Gummi im Verhältnifs zum Albumin zugefügt wird. Der geringste Ueberschufs an Gummi bringt den Niederschlag zum Verschwinden und die Lösung besitzt jetzt die (der schwach angesäuerten Albuminlösung vor dem Gummizusatz nicht zukommende) Fähigkeit, beim Erhitzen flockig zu gerinnen. Es läfst sich durch dieses Verhalten das Dextringummi von dem natürlichen (arabischen) Gummi unterscheiden.

Rohrzucker. F. V. Jodin (2) hat Seine Untersuchungen (3) über

(1) Vgl. Jahresber. f. 1861, 872. — (2) Compt. rend. LVII, 434; Bull. soc. chim. VI, 366; Chem. Centr. 1864, 278. — (3) Vgl. Jahresber. f. 1861, 722; f. 1862, 472.

die durch Einwirkung eines Alkoholferments entstehenden Modificationen des Rohrzuckers fortgesetzt. Von der Vorstellung ausgehend, dafs der Rohrzucker (die Saccharose), der unter gewissen Umständen in Parasaccharose (mit dem Drehungsvermögen nach rechts = + 107⁰) und in Levulose (mit dem Drehungsvermögen nach links = — 107⁰) übergehen könne, auch eine der Traubensäure entsprechende inactive Modification bilden müsse, suchte Jodin diese letztere Zuckerart zu erzeugen. Nach Seiner Angabe bildet sich die inactive Saccharose, wenn man eine mit phosphors. Natron und schwefels. Ammoniak in bestimmten Verhältnissen gemischte Lösung von Candiszucker der Luft darbietet, wo ein die alkoholische Gährung bedingendes Ferment, eine der gewöhnlichen Bierhefe ähnliche, aber in der Wirkung auf den Zucker verschiedene Torulacee auftritt. Die hierbei gebildete inactive Saccharose scheint nicht zu krystallisiren; sie reducirt alkalische Kupferlösung nicht und verhält sich gegen verdünnte Säuren wie der Rohrzucker, sofern durch deren Einwirkung eine linksdrehende und auch Kupferoxyd reducirende Zuckerart entsteht. Während aber das Rotationsvermögen der aus Rohrzucker entstehenden Modification (nach Dubrunfaut ein Gemenge gleicher Aeq. Glucose mit dem Drehungsvermögen nach rechts = + 53⁰ und Levulose, mit dem Drehungsvermögen nach links = — 106⁰) = — 26⁰ ist, beträgt das Rotationsvermögen des aus inactiver Saccharose entstehenden Products — 69⁰. Die beiden aus Rohrzucker entstehenden Zuckerarten lassen sich mittelst Kalk trennen, sofern die rechtsdrehende Form (Glucose) ein sehr leichtlösliches, die linksdrehende Form dagegen ein schwerlösliches Kalksaccharat bildet. Auch die aus der inactiven Saccharose mittelst Säuren erzeugten, wie es scheint sämmtlich linksdrehenden, aber von der Levulose verschiedenen Modificationen lassen sich nach Jodin auf Grund der verschiedenen Löslichkeit ihrer Kalkverbindungen von einander trennen. Das Verfahren selbst Rohrzucker.

Gährung, Fäulnifs und Verwesung.

betrage dieses fortgerissene Ammoniak 15 bis 25 pC., bei rascher Gährung selbst 80 pC. des im weins. Ammoniak enthaltenen. Die Ermittelung des bleibenden Ammoniaks, die allein entscheiden könne, ob das Ammoniak wirklich von den Hefenzellen assimilirt wird, sei durch eine eigenthümliche Metamorphose des Zuckers erschwert, durch welche sich Alkohol ohne Kohlensäureentwickelung bilde. Wahrscheinlich entstehe dabei eine Verbindung von Kohlensäure mit Zucker, analog denen anderer Säuren (Schwefelsäure, Weinsäure, Citronensäure) mit Glucose.

A. Béchamp (1) hat einige Ergebnisse Seiner Untersuchungen (2) über das Verhalten reiner und salzhaltiger Zuckerlösungen bei Luftzutritt, über Schimmelbildung in denselben und über spontane Zeugung in Erinnerung gebracht und Seine Ansichten über die weingeistige Gährung resumirt (3). — Pasteur hat diese Mittheilungen kritisirt (4).

C. Schmidt (5) erinnert, mit Bezug auf Pasteur's Arbeiten über die Gährung, dafs er schon 1847 das Auftreten von Bernsteinsäure bei der Gährung von Rohrzucker, Traubenzucker oder Traubenmost und ebenso die Gewichtszunahme der Hefezellen während der Gährung experimentell nachgewiesen habe.

Mannit. (Nitromannit.)

Leitet man, nach einer vorläufigen Notiz von Th. Tichanowitsch (6), Ammoniakgas in eine ätherische Lösung von Nitromannit, so scheidet sich unter Entwickelung von Stickstoff eine fast schwarze dickflüssige Schicht

(1) Compt. rend. LVII, 958. — (2) Jahresber. f. 1858, 488. — (3) Compt. rend. LVI, 1232; Chem. Centr. 1864, 219; ferner Compt. rend. LVII, 677; Bull. soc. chim. VI, 68; Chem. Centr. 1864, 221; Dingl. pol. J. CLXXI, 304; Chem. News IX, 110; ausführl. in einer besonderen Schrift: Leçons sur la fermentation vineuse. Montpellier 1863. — (4) Compt. rend. LVII, 967. — (5) Ann. Ch. Pharm. CXXVI, 126; Bull. soc. chim. V, 430. — (6) Zeitschr. Chem. Pharm. 1863, 550; Chem. Centr. 1864, 463.

ab, während die überstehende farblose Lösung neben einem festen, dem Nitromannit ähnlichen auch einen syrupartigen Körper enthält. Der feste Körper verpufft wie Nitromannit, schmilzt aber bei etwa 79° und löst sich leichter in Wasser; seine Analyse entspricht der Formel $C_{12}H_9(NO_6)_5$; der syrupartige, ebenfalls verpuffende Körper entspricht der Formel $C_{12}H_8(NO_6)_4O_2$. Die schwarze Substanz enthält neben nicht untersuchten organischen Materien salpeters. und salpetrigs. Ammoniak.

Isodulcit.

Hlasiwetz und Pfaundler (1) haben für den als Spaltungsproduct des Quercitrins neben Quercetin auftretenden Zucker eine andere Zusammensetzung und andere Eigenschaften gefunden, als Rigaud (2), Zwenger und Dronke (3). Der von Hlasiwetz und Pfaundler erhaltene Zucker hat die Formel $C_{12}H_{12}O_{10} + 2HO$; er ist isomer mit Mannit und Dulcit und wird deſshalb als *Isodulcit* bezeichnet. Er krystallisirt sehr leicht in regelmäſsig ausgebildeten Individuen; die Krystalle sind groſs, durchsichtig, hart und unterscheiden sich (nach Reuſs) von denen des Rohrzuckers nur darin, daſs das bei letzterem fast constant auftretende makrodiagonale Pinakoïd $\infty \bar{P} \infty$ fehlt. Sie krachen zwischen den Zähnen, schmecken süſser als Traubenzucker, lösen sich bei 18° in 2,09 Th. Wasser und auch leicht in absolutem Alkohol. Die Lösung dreht die Polarisationsebene nach rechts (Drehungsvermögen 0,0763°, dessen Verhältniſs zu Quarz 0,00318). Der Isodulcit gährt nicht, er schmilzt unter Verlust des Wassergehalts bei 105 bis 110°, färbt sich mit concentrirter Schwefelsäure wie mit Alkalien gelb bis braun und reducirt Kupferoxyd in alkalischer Lösung. 1000 CC. einer

(1) Ann. Ch. Pharm. CXXVII, 362; Wien. Acad. Ber. XLVIII (2. Abth.), 19; J. pr. Chem. XC, 452; Zeitschr. Chem. Pharm. 1863, 604 (mit Bemerkungen von Erlenmeyer über die mögliche Constitution des Isodulcits); Chem. Centr. 1864, 55, 463; Bull. soc. chim. VI, 204. — (2) Jahresber. f. 1854, 615. — (3) Jahresber. f. 1861, 775.

Isodulcit. (5 Grm. Traubenzucker entsprechenden) Kupferlösung werden durch 5,288 Grm. Isodulcit reducirt. Aus der Lösung in einem Gemenge von Salpetersäure und Schwefelsäure scheidet sich die Nitroverbindung, $C_{12}H_9(NO_4)_3O_{10}$, als weifser, unkrystallisirbarer Körper ab, der unter 100° schmilzt, durch Schlag schwach explodirt und sich nicht in Wasser aber sehr leicht in Alkohol löst. Durch Oxydation mit Salpetersäure entsteht eine der Zuckersäure ähnliche Säure und nur Spuren von Oxalsäure. Beim Erhitzen mit Jodwasserstoffsäure (oder mit dieser und Phosphor) bildet sich, unter Zersetzung des Zuckers in eine schwarze Masse, eine kleine Menge einer ölartigen, flüchtigen Jodverbindung. Die von Hlasiwetz (1) schon früher geäufserte Vermuthung, dafs es Quercitrine gebe, welche verschiedene Zuckerarten als Spaltungsproducte liefern, gewinnt nach vorstehenden Thatsachen an Wahrscheinlichkeit.

Pikrotoxin. L. Barth (2) hat das Pikrotoxin näher untersucht. Man erhält dasselbe durch zweimaliges Ausziehen der gepulverten Kokkelskörner mit siedendem Alkohol, Abdestilliren des Alkohols, Auskochen des rückständigen Fetts mit viel Wasser und Vermischen des braunen wässerigen Auszugs mit etwas Bleizucker zur Entfernung färbender Substanz. Das mit Schwefelwasserstoff entbleite Filtrat wird verdampft und das anschiefsende Pikrotoxin so oft aus Wasser umkrystallisirt, bis es farblos ist (es wird dabei eine kleine Menge eines schwerlöslichen weifsen Körpers erhalten, der unten näher beschrieben ist). Es krystallisirt aus reinen Lösungen meist in sternförmig gruppirten Nadeln, aus gefärbten Flüssigkeiten in verfilzten schwammigen Fäden, die sich nach einiger Zeit in solidere Nadeln, seltener in (wahrscheinlich Krystallwasser

(1) Jahresber. f. 1859, 527. — (2) Wien. Acad. Ber. XLVIII (2. Abth.), 25; J. pr. Chem. XCI, 155; Zeitschr. Chem. Pharm. 1863, 587 (wo irrthümlich L. Pfaundler als Verf. genannt ist); J. pharm. [3] XLV, 280.

enthaltende) Blättchen verwandeln. Es löst sich in der Wärme auch in fetten Oelen und dreht in alkoholischer Lösung die Polarisationsebene nach links. Das spec. Rotationsvermögen fand Pfaundler für eine Säule von 1 Millim. Länge = 0,3827° (1). Die Analysen, welche den höchsten Kohlenstoffgehalt (60,2 pC.) ergaben, entsprechen der Formel $C_{24}H_{14}O_{10}$. Stickstoff enthält das Pikrotoxin nicht. Mit Alkalien sowie mit Baryt und Kalk bildet es gummiartige, nicht leicht rein zu erhaltende Verbindungen. Kocht man Pikrotoxin einige Stunden mit verdünnter Schwefelsäure, sättigt dann mit kohlens. Baryt und verdampft das Filtrat, so bleibt ein in alkoholischer Lösung firnifsartig eintrocknender Syrup, dessen Zusammensetzung der Formel $C_{24}H_{19}BaO_{16}$ entspricht. Bei 30stündigem Kochen mit verdünnter Schwefelsäure wurde eine Barytverbindung von der Formel $C_{24}H_{17}BaO_{14}$ erhalten. Die daraus abgeschiedene organische Substanz reagirt schwach sauer, löst sich leicht in Wasser und Alkohol und trocknet zu einer hellgelben, gummiartigen Masse ein, welche bei 130° getrocknet der Formel $C_{24}H_{16}O_{12}$ entspricht. Mit Brom bildet das Pikrotoxin unter Entwickelung von Bromwasserstoff eine leicht zersetzbare Bromverbindung, $C_{24}H_{12}Br_2O_{10}$, welche aus der alkoholischen Lösung nur langsam in weichen Krystallaggregaten anschiefst, durch Fällung mit Wasser aber als amorphes flockiges, nach dem Trocknen stark electrisches Pulver erhalten wird. Durch Einwirkung von Brom auf Pikrotoxin bei Gegenwart von Chloroform oder Wasser lassen sich keine Verbindungen von constanter Zusammensetzung darstellen. Aus der Auflösung des Pikrotoxins in Salpeterschwefelsäure wird durch Wasser *Nitropikrotoxin*, $C_{24}H_{13}(NO_4)O_{10}$, als flockige Masse abgeschieden, welche aus verdünntem Alkohol in kleinen Nadeln anschiefst. Die

Pikrotoxin.

(1) Vgl. Bouchardat und Boudet, Jahresber. f. 1853, 194.

Pikrotoxin. Verbindung ist nicht explosiv, aber schon bei 100° so wie beim Kochen der Lösung zersetzbar. Das Pikrotoxin verhält sich demnach wie ein zuckerartiger Körper; es reducirt, wie schon Ludwig (1) gezeigt hat, Kupferoxyd und nimmt beim Kochen mit verdünnten Säuren Wasser auf unter Bildung eines ebenfalls Kupferoxyd reducirenden Körpers. Zur Reduction des Kupferoxyds ist indessen eine weit gröfsere Menge (fünfmal so viel) Pikrotoxin erforderlich, als von Traubenzucker. Mit Salpetersäure liefert es Oxalsäure und mit Aetzkalk destillirt eine kleine Menge eines nach Metaceton riechenden Liquidums. Beim Erhitzen mit rauchender Jodwasserstoffsäure und etwas Phosphor auf 136° bilden sich nur Spuren eines flüchtigen ölartigen Products, neben einer braunen, zähen, nicht unzersetzt destillirbaren Masse. Durch successive Behandlung des Pikrotoxins mit wässerigem Brom und Silberoxyd entsteht eine geringe Menge einer syrupartigen Säure, deren Kalksalz krystallisirbar ist. — Der oben erwähnte, beim Umkrystallisiren des Pikrotoxins erhaltene, in den Kokkelskörnern nur in geringer Menge vorhandene Körper ist schwerlöslich in Wasser, Alkohol und in Aether, aber leicht löslich in verdünntem kohlens. Natron und daraus wieder durch Säuren krystallinisch (in mikroscopischen prismatischen Nadeln) fällbar. Die Analyse entspricht der Formel $C_{18}H_{12}O_{10}$.

Bestandtheile der Rofskastanie. Fr. Rochleder (2) hat, im Anschlufs an Seine Untersuchung der reifen Samen der Rofskastanie (3), auch über die in der Rinde dieses Baumes enthaltenen krystallisirbaren Bestandtheile Mittheilungen gemacht. Es sind, aufser einer der Formel $C_{26}H_{12}O_{12}$ entsprechenden Gerbsäure, die folgenden: 1) *Fraxin* (oder *Paviin*). Dieser von Salm-Horstmar (4) in der Rinde von *Fraxinus excelsior*

(1) Jahresber. f. 1855, 699. — (2) Wien. Acad. Ber. XLVIII (2. Abth.), 236; J. pr. Chem. XC, 433; Chem. Centr. 1864, 481. — (3) Jahresber. f. 1862, 489. — (4) Jahresber. f. 1857, 525.

Bestandtheile der Roſskastanie.

entdeckte Körper ist in dem in essigsäurehaltigem Wasser löslichen Theil des Niederschlags enthalten, welchen Bleizucker in dem wässerigen Decoct der Roſskastanienrinde erzeugt. Seine Zusammensetzung entspricht, nach Analysen, die zum Theil von Kavalier angestellt sind, der Formel $C_{64}H_{37}O_{41} = 2 C_{32}H_{18}O_{20} + HO$. Erst bei längerem Erhitzen im Kohlensäurestrom auf 150° (rascher oberhalb 200°) wird es wasserfrei und hat dann die Formel $C_{32}H_{18}O_{20}$. Der Schmelzpunkt des bei 117° getrockneten Fraxins liegt bei 190°. Es ist dann blaſsgelb, amorph, leicht zerreiblich und noch nicht wasserfrei. Das aus heiſsem Weingeist umkrystallisirte ist rein weiſs und verliert schon bei 110 bis 113° den Wassergehalt. Das aus Fraxin durch Einwirkung von Säuren neben Zucker entstehende *Fraxetin* (oder *Paviëtin*) unterscheidet sich von dem von Salm-Horstmar aus Fraxinusrinde erhaltenen nur dadurch, daſs es nicht weiſs, sondern citrongelb ist. Es wird beim Erhitzen auf 120° im Kohlensäurestrom strohgelb und verwandelt sich bei 200° sublimirt in eine wollige Masse farbloser Krystalle. Seine Zusammensetzung entspricht der Formel $C_{20}H_8O_{10}$ und seine Bildung der Gleichung : $C_{32}H_{18}O_{20} + 2 HO = C_{20}H_8O_{10} + C_{12}H_{12}O_{12}$, wonach aus 100 Th. Fraxin 55,5 Th. Fraxetin (gef. 55,2 Th.) erhalten werden. Es verhält sich wie eine Säure, sofern es sauer reagirt und mit Basen Verbindungen eingeht. Der neben Fraxetin entstehende Zucker unterscheidet sich in nichts vom Traubenzucker. 2) *Aesculetin,* $C_{18}H_6O_8$ (1), findet sich nur in sehr geringer Menge (0,5 Grm. in 150 Pfd.) in der Rinde der Roſskastanie. Es verwandelt sich beim Kochen mit sauren schwefligs. Alkalien ohne Aenderung der Zusammensetzung in einen Körper, der wie ein Aldehyd sich mit zweifach-schwefligs. Natron verbindet. Versetzt man die mit letzterem gekochte Lösung zuerst mit etwas verdünnter Schwefelsäure, dann mit Alkohol, so

(1) Vgl. Jahresber. f. 1853, 550; f. 1854, 631; f. 1856, 678.

Bestandtheile der Rosskastanie. fällt zuerst schwefels. Natron und zuletzt die Verbindung $C_{18}H_6O_8$, NaO, HO, S_2O_4 + HO als weiſse Krystallmasse nieder. Die Lösung dieser Verbindung färbt sich mit Kali- oder Natronlauge unter Absorption von Sauerstoff roth, mit Ammoniak zuerst roth, dann rein azurblau und zuletzt blutroth mit prachtvoller Fluorescenz. Aus dieser blauen und rothen Lösung lassen sich, ähnlich wie aus Orcin, rothe und grüne, sowie durch Reduction auch farblose Körper darstellen, welche alle auf 18 Aeq. Kohlenstoff 1 Aeq. Stickstoff enthalten. Durch Erhitzen mit Fünffach-Chlorantimon geht das Aesculetin in eine krystallisirbare chlorhaltige Substanz über; in Berührung mit Natriumamalgam löst es sich zu einer farblosen Flüssigkeit, welche unter Sauerstoffaufnahme rasch roth wird. Der dem Aesculetin-Aldehyd entsprechende Alkohol, $C_{18}H_8O_8$, würde dem Aescigenin, $C_{48}H_{38}O_8$, homolog sein. 3) *Aesculetinhydrat*, $C_{36}H_{13}O_{17} = 2\,C_{18}H_6O_8 + HO$, ist in gröſserer Menge in der Rinde enthalten, als das Aesculetin und hat dieselbe Zusammensetzung, wie das bei 100° getrocknete Daphnetin (vgl. S. 591), von dem es sich indessen dadurch unterscheidet, daſs seine Lösung in zweifach-schwefligs. Alkalien mit Ammoniak nicht blau wird; die übrigen unten angegebenen Reactionen stimmen mit denen des Daphnetins überein. Das Aesculetinhydrat ist weniger löslich in Wasser als das Aesculetin und scheidet sich daraus in kleinen körnigen Krystallen ab; aus der Lösung in concentrirter Schwefelsäure fällt es bei Zusatz von Wasser, aus heiſser Salzsäure beim Erkalten als nadelförmiges Aesculetin heraus. In Alkalien löst es sich mit gelber Farbe und wird durch Bleizucker oder Barytwasser gelb gefällt. Es reducirt salpeters. Silber und alkalische Kupferlösung, färbt sich mit Salpetersäure roth und mit Eisenchlorid grün. Es sublimirt bei 203°, schmilzt oberhalb 250° und erstarrt krystallinisch. Die Lösungen zeigen deutliche Fluorescenz, was beim Daphnetin nicht der Fall ist. Beim Erhitzen auf 200° im

Bestandtheile der Rofskastanie.

Kohlensäurestrom oder bei der Krystallisation aus absolutem, mit concentrirter Salzsäure versetzten Alkohol geht es in Aesculetin, $C_{18}H_{8}O_{8}$, über. 4) *Aesculin*, $C_{60}H_{34}O_{38} = 2\,C_{30}H_{16}O_{18} + 2\,HO$ (bei 115° getr.), ist in der Rinde in ziemlich bedeutender Menge vorhanden und geht (wie das Fraxin) der Hauptmasse nach in den Niederschlag über, der in dem wässerigen Decoct durch Bleiessig entsteht, nachdem die durch Bleizucker fällbaren Substanzen abgeschieden sind. Von dem Fraxin (mit dem man es zugleich erhält) wird es durch Auflösen in möglichst wenig siedendem Wasser, Wiedererwärmen des Krystallbreis bis zum Verschwinden der langen, dünnen Fraxinkrystalle und Abpressen des ungelöst bleibenden Aesculins getrennt. Es hat dieselbe Zusammensetzung wie das Daphnin; bei 117° im Kohlensäurestrom getrocknet entspricht es der Formel $2\,C_{30}H_{16}O_{18} + HO$. 5) Aufser den vorstehend beschriebenen vier Körpern enthält die Rinde der Rofskastanie noch einen fünften in sehr kleiner Menge (auf 150 Pfd. kaum 0,5 Grm.), der citrongelbe, dem Maclurin (S. 594) sehr ähnliche mikroscopische Krystalle bildet. Eine Analyse der bei 147° getrockneten Substanz entspricht der Formel $C_{44}H_{28}O_{30}$. Sie spaltet sich beim Kochen mit Salzsäure unter Bildung von Fraxetin, vielleicht nach der Gleichung: $C_{44}H_{28}O_{30} + 4\,HO = C_{20}H_{8}O_{10} + 2\,C_{12}H_{12}O_{12}$. — Das Nähere über die Darstellung dieser Körper will Rochleder später mittheilen.

Daphnin.

Das Daphnin Zwenger's (1) ist, wie schon oben angeführt wurde, nach Fr. Rochleder (2) isomer oder polymer mit dem Aesculin, das bei 100° getrocknete Daphnetin mit dem Hydrat des Aesculetins. Trocknet man das Daphnetin bei 220° (wo es zu sublimiren beginnt) im Kohlensäurestrom, so verliert es 1 Aeq. Wasser und hat dann dieselbe Zusammensetzung wie das Aesculetin. Auch die

(1) Jahresber. f. 1860, 552. — (2) In der S. 588 angef. Abhandl.; auch Chem. Centr. 1864, 415.

Bleiverbindungen des Daphnetins und Aesculetins weichen in der Zusammensetzung nicht von einander ab. — Zur Darstellung des Daphnins aus der (im Juni gesammelten) Rinde des Seidelbasts giebt Rochleder das nachstehende Verfahren an : Das weingeistige Extract wird mit Wasser ausgekocht und die Flüssigkeit (nach 24stündigem Stehen und Abfiltriren von Harz) zuerst mit Bleizucker, dann kalt mit Bleiessig ausgefällt und der letztere, das Daphnin enthaltende Niederschlag mit Schwefelwasserstoff zersetzt. Die vom Schwefelblei abfiltrirte Flüssigkeit wird durch wiederholtes Verdampfen und Behandeln des Rückstandes mit Wasser, zuletzt mit Aether, von harzartigen Stoffen befreit und dann die wässerige Lösung der Krystallisation überlassen. Den entstandenen Brei von Daphninkrystallen wascht man mit etwas Wasser und krystallisirt ihn, nach dem Pressen zwischen Leinwand, aus heifsem Wasser um.

Syringin. A. Kromayer (1) hat nachgewiesen, dafs das von Polex aus der Rinde von *Ligustrum vulgare* dargestellte Ligustrin (2) mit Syringin identisch ist. Das aus der Rinde der Rainweide in ähnlicher Weise, wie aus dem Flieder erhaltene Syringin (3) entspricht der Formel $C_{38}H_{28}O_{20}$ + 2 HO und spaltet sich mit Säuren in Syringenin $C_{26}H_{18}O_{10}$ + 2 HO (oder 3 HO) und in gährungsfähigen Zucker $C_{12}H_{12}O_{12}$. Der Schmelzpunkt des aus Rainweide erhaltenen Syringins wurde jedoch bei 185 bis 190° (statt 212°) beobachtet. Die Blätter der Rainweide enthalten diesen Körper nicht, aber es findet sich in denselben, wie in den Blättern des Flieders und neben Syringin in der Rinde, ein bitter und kratzend schmeckender Stoff. Ebenso enthält die im Frühjahr gesammelte Rainweidenrinde keine Spur Mannit, während die entwickelten Blätter reich daran sind.

(1) Arch. Pharm. [2] CXIII, 19; Chem. Centr. 1863, 1007. — (2) L. Gmelin's Handb. der Chemie (4. Aufl.) VII, 1095. — (3) Jahresber. f. 1862, 484.

E. Harms (1) stellt das Marrubiin (2) in folgender Weise dar. Man erschöpft das Kraut von *Marrubium vulgare* dreimal mit heifsem Wasser, behandelt die zum Syrup verdampften Auszüge wiederholt mit Alkohol und schüttelt die weingeistige Lösung, nach Zusatz von viel Kochsalz, mit $^1/_3$ Vol. Aether, der den Bitterstoff entzieht und denselben beim freiwilligen Verdunsten in grofsen tafelförmigen Krystallen zurückläfst. Aus 25 Pfd. Kraut werden so etwa 2 Grm. Marrubiin erhalten. Beim Umkrystallisiren desselben aus heifsen Lösungen bildet sich stets etwas amorphes Marrubiin, welches aber beim freiwilligen Verdunsten der weingeistigen Lösung wieder in warzigen Krystallen erhalten werden kann. Die Krystallisation erfolgt am leichtesten beim langsamen Erkalten einer heifsen alkoholischen und bis zur beginnenden Trübung mit heifsem Wasser vermischten Lösung. Marrubiin.

W. Stein (3) hat das (von Ihm Melin genannte) aus chinesischen Gelbbeeren dargestellte Rutin (4) nochmals der Analyse unterworfen, ohne indessen damit die über die wahre Formel dieses Körpers bestehende Unsicherheit zu beseitigen. Die Analyse gab ähnlich wie die früheren 50,0 pC. Kohlenstoff, 5,6 pC. Wasserstoff und 44,3 pC. Sauerstoff. Aus dem Zahlenverhältnisse der beiden letzteren Elemente (H : O = 1 : 7,8) ergiebt sich, dafs in dem Rutin die Zahl der Sauerstoffatome nicht gröfser ist, als die der Wasserstoffatome. Durch Ameisensäure (weniger vollständig durch Essigsäure) wird das Rutin wie durch Schwefelsäure in Quercetin (Meletin) und den zuckerartigen Körper zerlegt, ohne dafs jedoch die Menge dieser Spaltungsproducte (im Mittel 47,5 pC. Quercetin und 45,9 pC. Zucker) constant ist. Auch die Analyse des leicht Rutin.

(1) Arch. Pharm. [2] CXVI, 141; im Ausz. Chem. Centr. 1864, 304. — (2) Vgl. Jahresber. f. 1861, 747. — (3) J. pr. Chem. LXXXVIII, 280; Arch. Pharm. [2] CXVI, 54; im Ausz. Zeitschr. Chem. Pharm. 1863, 250; Chem. Centr. 1863, 1079. — (4) Vgl. Jahresber. f. 1862, 498.

veränderlichen zuckerartigen Zersetzungsproducts ergab keine übereinstimmenden Zahlen. — Nach E. Filhol (1) findet sich das Rutin (Quercitrin) in vielen Blumen. Getrockneten rothen Rosen (*roses de Provins*) kann es durch Aether neben zwei festen Fetten (von denen das eine in Alkohol unlöslich ist) entzogen werden. Alkohol nimmt dann aus den mit Aether erschöpften Rosen neben Gallussäure eine beträchtliche Menge (etwa 20 pC.) Invertzucker auf.

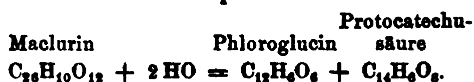
Moringerbsäure. (Maclurin.) H. Hlasiwetz und L. Pfaundler (2) haben die ausführlicheren Ergebnisse der im Jahresber. f. 1862, S. 501 schon erwähnten Untersuchung über Morin und Moringerbsäure (soweit sie die letztere betrifft) mitgetheilt. Beim mehrtägigen Stehen des stark verdampften wässerigen Decocts des Gelbholzes bildet sich ein reichlicher gelber krystallinischer Absatz, der nach dem Abpressen bei zweimaligem Kochen mit Wasser einen aus rohem Morin und Morinkalk bestehenden Rückstand (A) läfst, während Moringerbsäure in die Lösung (B) übergeht. Erhitzt man den Rückstand (A) mit Wasser und etwas Salzsäure (zur Zersetzung des Morinkalks), löst ihn dann, nach dem Auswaschen mit Wasser, in heifsem Alkohol, so setzt sich aus dem mit $^2/_3$ Vol. heifsen Wassers gemischten Filtrat das meiste Morin in gelben Krystallen ab. Durch Umkrystallisiren aus schwachem Alkohol (wobei kalk- und eisenfreie Filter anzuwenden sind) und Erzeugung von etwas Schwefelblei in der Lösung erhält man es rein. Es bildet einige Linien lange, meist büschelförmig verwachsene Nadeln, die sich kaum in kaltem Wasser, schwer in heifsem Wasser und in Aether, gar nicht in Schwefelkohlenstoff lösen. In Alkalien so wie in alkalisch reagirenden Salzen löst es sich leicht mit tiefgelber Farbe und

(1) J. pharm. [3] XLIV, 134; Vierteljahrsschr. pr. Pharm. XIII, 412. — (2) Wien. Acad. Ber. XLVIII (2. Abth.), 10; Ann. Ch. Pharm. CXXVII, 351; J. pr. Chem. XC, 445; im Ausz. Chem. Centr. 1863, 1073; Bull. soc. chim. VI, 201.

wird durch Säuren wieder gefällt. Eisenchlorid färbt die Lösung tief olivengrün; die ammoniakalische Lösung reducirt schon in der Kälte salpeters. Silber; die alkalische in der Wärme Kupferoxyd. Bezüglich der Zusammensetzung des Morins werden Hlasiwetz und Pfaundler das Nähere später mittheilen. Für die in der Lösung (B) enthaltene Moringerbsäure schlagen sie den Namen *Maclurin* vor (von *Maclura tinctoria*, der Stammpflanze des Gelbholzes). Ein Theil des Maclurins scheidet sich beim Verdampfen, ein anderer Theil auf Zusatz von Salzsäure aus. Durch Umkrystallisiren, anfangs aus salzsäurehaltigem Wasser, zuletzt unter Erzeugung von etwas Schwefelblei bei Gegenwart von etwas Essigsäure, erhält man es rein. Das bei 100° getrocknete Maclurin hat die Formel $C_{26}H_{10}O_{12} + 2HO$; der Wassergehalt entweicht erst bei 130 bis 140°; eine durch heifse Fällung mit Bleizucker erhaltene, blätterig krystallinische Bleiverbindung entspricht der Formel $C_{26}H_9PbO_{12} + PbHO_2$. — Verdampft man das Maclurin mit einer Lösung von 3 Th. Aetzkali in einer Silberschale, bis die Masse breiartig wird und behandelt dann dieselbe, nach dem Ansäuren mit Schwefelsäure und Verdampfen zur Trockne, mit Alkohol, so löst sich neben *Phloroglucin*, $C_{12}H_6O_6 + 4HO$, eine Säure, welche die Zusammensetzung und die Eigenschaften der (mit Carbohydrochinonsäure und Oxysalicylsäure isomeren) *Protocatechusäure*, $C_{14}H_6O_8, 2HO$, hat. Fällt man, nach dem Abdestilliren des Alkohols, die wässerige Lösung des Rückstands mit Bleizucker, so entsteht ein Niederschlag von protocatechus. Blei, während das Filtrat das (durch Ausfällen des Bleis und Verdampfen der mit Kohle entfärbten Lösung zu gewinnende) Phloroglucin enthält. Zersetzt man den Bleiniederschlag mit Schwefelwasserstoff, so scheidet das verdampfte Filtrat die Protocatechusäure in dünnen prismatischen Krystallen ab, welche bei 199° schmelzen, sich in Wasser, Weingeist und Aether lösen, mit Eisenchlorid blaugrün färben und in der Wärme

Moringerbsäure. (Maclurin.)

salpeters. Silber (aber nicht Kupferoxydalkali) reduciren. Das krystallinische Barytsalz ist $C_{14}H_5BaO_8 + 5HO$; das Kalksalz $C_{14}H_5CaO_8 + 4HO$. Bei der trockenen Destillation zerfällt die Säure unter Bildung von Brenzcatechin, $C_{12}H_6O_4$, welchem kein Hydrochinon beigemengt ist. Nach diesen Thatsachen stellen Hlasiwetz und Pfaundler für das Maclurin die Formel $\left.\begin{matrix} C_{14}H_4O_4'' \\ H,\ C_{12}H_5O_4 \end{matrix}\right\} O_4$ auf; die Zersetzung durch Alkalien entspricht dann der Gleichung:



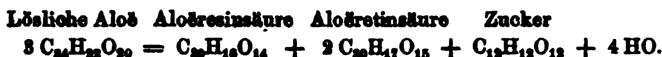
$$\underset{\text{Maclurin}}{C_{26}H_{10}O_{12}} + 2HO = \underset{\text{Phloroglucin}}{C_{12}H_6O_6} + \underset{\text{Protocatechusäure}}{C_{14}H_6O_8}.$$

Morin. W. Stein (1) deutet mit Bezug auf die Angabe von Hlasiwetz (2) an, dafs das Morin wie das Quercetin (Stein's Meletin) durch Natriumamalgam auch in saurer Lösung in Paracarthamin übergeführt werde. Der bräunlichgelb gefärbte kalte wässerige Auszug des Gelbholzes giebt nach Stein auf Zusatz von wenig Bleizucker zuerst einen schmutziggelben, mit Essigsäure braun werdenden Niederschlag, dann mit Bleiessig einen schön grünen, bei weiterem Zusatz einen rein gelben, und die hiervon abfiltrirte Flüssigkeit mit Ammoniak einen weifsen Niederschlag. Die Analyse der ersten Fällungen führte zu keinem bestimmten Resultat; der weifse Niederschlag lieferte durch Zersetzung mit Schwefelwasserstoff bei Gegenwart von Weingeist eine Substanz, aus deren Lösung in Aether neben einem braunen amorphen Körper farblose, dendritisch gruppirte, süfs und zugleich bitterlich schmeckende Krystalle sich absetzten, welche Stein für Phloroglucin hält.

Aloë. E. Kosmann (3) hat Näheres über die schon im Jahresber. f. 1861, S. 742 erwähnten Bestandtheile der Aloë vom Cap mitgetheilt. Der in Wasser und in Alko-

(1) Zeitschr. Chem. Pharm. 1863, 469; J. pr. Chem. LXXXIX, 495; Chem. Centr. 1864, 191. — (2) Jahresber. f. 1862, 501. — (3) Bull. soc. chim. V, 530; Chem. Centr. 1864, 345.

hol lösliche Theil der Cap-Aloë, „die *lösliche Aloë*", ist eine gelbe amorphe Masse, deren Zusammensetzung der Formel $C_{34}H_{22}O_{20}$ entspricht. Beim Kochen mit verdünnter Schwefelsäure spaltet sich dieselbe in Zucker (15,8 pC. der löslichen Aloë betragend) und in zwei harzartige Säuren, von welchen die eine, die *Aloëresinsäure*, gemengt mit *Aloëretin* niederfällt, während die andere, die *Aloëretinsäure*, gelöst bleibt. Die Aloëresinsäure, $C_{30}H_{15}O_{13}$, HO, ist in Aether löslich, gelbbraun und unter dem Mikroscop krystallinisch; das in Aether unlösliche Aloëretin, $C_{30}H_{24}O_{40}$, HO, ist ein braunes, amorphes, nicht saures Harz. Die neben dem Zucker gelöst bleibende Aloëretinsäure, $C_{30}H_{17}O_{15}$, wird durch Ausfällen mit essigs. Blei, Zersetzen des Niederschlags mit Schwefelwasserstoff und Behandeln des Schwefelbleis mit Alkohol erhalten. Sie bildet ein braunes, glänzendes Harz, welches unter dem Mikroscop rhomboïdale Tafeln erkennen läfst; sie löst sich kaum in reinem Wasser oder Aether, nur wenig in Alkohol, wohl aber in zuckerhaltigem Wasser. Für die Bildung dieser Körper aus der löslichen Aloë giebt Kosmann die Gleichung :


Lösliche Aloë — Aloëresinsäure — Aloëretinsäure — Zucker

$$3\,C_{34}H_{22}O_{20} = C_{30}H_{16}O_{14} + 2\,C_{30}H_{17}O_{15} + C_{12}H_{12}O_{12} + 4\,HO.$$

Das Aloëretin betrachtet Er als ein Oxydationsproduct der Aloëresinsäure. — Der in Wasser unlösliche Theil der Cap-Aloë hat nach Kosmann nahezu dieselbe Zusammensetzung wie der lösliche Theil; er spaltet sich beim Kochen mit Schwefelsäure in alkoholischer Lösung in Zucker (im Mittel 16 pC. betragend) und in ein braunes, in Alkohol und in kohlens. Natron lösliches Harz. Den in Aether löslichen Antheil dieses Harzes bezeichnet Er als *Aloëresininsäure* mit der Formel $C_{30}H_{16}O_{12}$; der in Aether unlösliche Antheil ist die *Aloëretininsäure*, $C_{30}H_{18}O_{16}$. Bezüglich der von Kosmann gegebenen Gleichungen, durch welche Er sich erklärt, wie aus dem in dem Saft der *Aloë spicata* und *linguaeformis* enthaltenen Aloïn, $C_{34}H_{18}O_{14}$, unter Mitwirkung von Wasser und Sauerstoff die Bestand-

theile der löslichen und unlöslichen Aloë sich erzeugen, müssen wir auf die Abhandlung verweisen.

Rottlerin. Fr. Rochleder (1) betrachtet den von Czumpelick (2) durch Spaltung mit Schwefelsäure aus Aloïn erhaltenen Körper für identisch mit Anderson's (3) Rottlerin. Er vermuthet, dasselbe entstehe neben Zucker aus dem Aloïn nach der Gleichung : $C_{34}H_{18}O_{14} + 4HO = C_{22}H_{10}O_6 + C_{12}H_{12}O_{12}$. Purpurin, Chrysophansäure und Rottlerin hält Rochleder mit nachstehenden Formeln für homologe Körper :

Purpurin	Chrysophansäure	Rottlerin
$C_{18}H_6O_6$	$C_{20}H_8O_6$	$C_{22}H_{10}O_6$.

Hopfenbitter. J. C. Lermer (4) hat auf nachstehendem Wege den Bitterstoff des Hopfens krystallisirt dargestellt : Frischer Hopfen wird mit dem vierfachen Gewicht Aether erschöpft, der schwarzgrüne Verdampfungsrückstand des ätherischen Auszugs mit kaltem 90procentigem Alkohol behandelt, das ungelöst bleibende Myricin abfiltrirt, der Alkohol abdestillirt und der Rückstand von Neuem in Aether aufgenommen. Die ätherische Lösung wird nun zuerst mit starker Kalilauge (bis diese sich nicht mehr durch Aufnahme harzartiger Körper tief gelb färbt) und dann mit reinem Wasser geschüttelt, welches den an Kali gebundenen Bitterstoff dem Aether entzieht. Die wässerige Flüssigkeit wird mit schwefels. Kupferoxyd gefällt, der mit etwas Aether gewaschene blaue Niederschlag in mehr Aether gelöst und mit Schwefelwasserstoff zersetzt. Durch Verdunsten der vom Schwefelkupfer abfiltrirten Lösung im Kohlensäurestrom und Stehen des bräunlichen Syrups erhält man das Hopfenbitter als krystallinische Masse, aus welcher die

(1) Wien. Acad. Ber. XLVII (2. Abth.), 119; Chem. Centr. 1863, 606. — (2) Jahresber. f. 1861, 748. — (3) Jahresber. f. 1855, 669. — (4) Dingl. pol. J. CLXIX, 54; Vierteljahrsschr. pr. Pharm. XII, 504; im Ausz. Chem. Centr. 1863, 775; J. pr. Chem. XC, 254; Chem. News VIII, 102; J. pharm. [3] XLV, 218; Rép. chim. appliquée V, 455.

braune Mutterlauge durch wiederholtes Befeuchten mit Nitrobenzol auf einer Gypsplatte entfernt wird. Die rein weifsen Krystalle werden an der Luft gelb und weich; beim Umkrystallisiren aus Aether bilden sich wieder grofse, äufserst spröde rhombische Prismen unter einer Decke des amorph gewordenen Antheils. Der Bitterstoff ist unlöslich in Wasser, aber sehr leicht löslich in Alkohol, Aether, Chloroform, Schwefelkohlenstoff, Benzol und Terpentinöl; die mit Wasser verdünnte weingeistige Lösung schmeckt rein und angenehm bitter und reagirt deutlich sauer. Für die krystallisirte Kupferverbindung berechnet Lermer, obwohl die Analyse 0,5 pC. Wasserstoff weniger gab als die Theorie verlangt, die Formel $C_{32}H_{25}O_7$, CuO. Die bei der Darstellung des Hopfenbitters mit der ätherischen Lösung geschüttelte Kalilauge enthält nach Lermer neben Harz noch einen zweiten Körper, der in weifsen, über 110° schmelzbaren Nadeln krystallisirt und auch mit Kupferoxyd sich verbindet. Hopfenbitter.

Pflanzenchemie und -analysen. Gasumtausch der Pflanzen.

Boussingault (1) theilt vorläufig mit, dafs nach Seinen erneuten Versuchen die Blätter und selbst die Zweige einer Pflanze, welche unter möglichst normalen Bedingungen vegetirt, Sauerstoff aushauchten, der keine Spur der verbrennlichen Substanz enthalte, die Er bei unter Wasser getauchten Pflanzen beobachtet habe.

S. Cloëz (2) hat im Anschlufs an frühere Versuche über die Vegetation von Wasserpflanzen (3) nachgewiesen, dafs das Gas, welches sich unter dem Einflufs des Sonnenlichts und bei fortwährender Erneuerung des Wassers aus *Potamogeton perfoliatum* entwickelt, lediglich Sauerstoff und

(1) Compt. rend. LVII, 412; Instit. 1863, 291. — (2) Compt. rend. LVII, 354; Rép. chim. appliquée V, 330. — (3) Jahresber. f. 1850, 551.

Gesammtausch der Pflanzen.

Stickstoff enthält, in nur wenig wechselnden Verhältnissen, wie sich aus nachstehenden Zahlen ergiebt. (Das als Stickstoff betrachtete Gas enthielt keine Spur einer verbrennlichen Substanz.)

	1. Tag	5. Tag	10. Tag	15. Tag	20. Tag
Sauerstoff	46,08	44,83	42,15	40,02	38,5
Stickstoff	53,92	55,17	57,85	59,98	61,5.

Auch das Gas, welches sich aus derselben Pflanze während ihrer Vegetation unter gewöhnlichem lufthaltigem und mit etwas Kohlensäure geschwängertem aber nicht erneuertem Wasser entwickelte, enthielt neben wenig Kohlensäure nur Sauerstoff und Stickstoff, wiewohl in geändertem Verhältnifs. Es wurde gefunden :

	1. Tag	3. Tag	5. Tag
Sauerstoff	70,103	87,52	90,875
Stickstoff	29,897	12,48	9,125.

B. Corenwinder (1) findet als Resultat seiner Beobachtungen, dafs die Kohlensäureentwickelung der Pflanzen während der Nacht mit der Temperatur wechsele und bei 0° fast ganz aufhöre; in künstlicher Dunkelheit werde am Tage, sofern die Temperatur in der Regel höher ist, mehr Kohlensäure ausgehaucht. Im Tages- und besonders im Sonnenlicht entwickeln die jungen Triebe und Knospen eine bisweilen reichliche Menge Kohlensäure; die Fähigkeit, im Lichte die Kohlensäure zu zersetzen, erlangen die Blätter erst in dem Mafse, als sie sich entwickeln und gröfser werden. Ausgebildete Blätter hauchen bei völligem Luft- und Lichtzutritt weder bei hellem noch bei trübem Himmel Kohlensäure aus, wohl aber in einem vor dem Zutritt des Sonnenlichts geschützten Raum. Pflanzen mit gefärbten Blättern verhalten sich in allen diesen Fällen wie grüne Pflanzen. S. Cloëz (2) hat sich dagegen durch Versuche überzeugt, dafs nur die grün gefärbten oder

(1) Compt. rend. LVII, 266; Bull. soc. chim. VI, 56. — (2) Compt. rend. LVII, 834.

doch (bei anderer Färbung) den grünen Farbstoff enthaltenden Pflanzentheile im Lichte die Kohlensäure unter Sauerstoffentwickelung zersetzen. Er benutzte hierzu die verschieden gefärbten Theile der Blätter von *Amaranthus tricolor*. Nur die mit der Scheere ausgeschnittenen grünen Parthieen entwickelten unter kohlensäurehaltigem Wasser im Lichte Sauerstoff, die rothen und gelben Parthieen derselben Blätter dagegen nicht. Die gleichförmig violettroth gefärbten Blätter von *Amaranthus caudatus* entwickeln unter denselben Umständen ebenfalls, wiewohl etwas weniger Sauerstoff; in diesen Blättern sind der grüne, der gelbe und der rothe Farbstoff gleichförmig gemengt und nicht stellenweise vertheilt, wie bei *Amaranthus tricolor*. Ebenso enthalten die rothen Blätter von *Atriplex hortensis* (aus welchen Saussure Sauerstoff erhielt) eine gewisse Menge des grünen, neben einem violettrothen Farbstoff. — Corenwinder (1) bemerkt hierzu, dafs er bei seinen (oben erwähnten) Versuchen (2) stets eine Zersetzung der Kohlensäure durch vollkommen rothe, purpurrothe oder schwarzrothe Blätter beobachtet habe und es sei somit noch zu beweisen, dafs dem darin enthaltenen grünen Farbstoff allein die Fähigkeit zukomme, die Kohlensäure zu zerlegen. Gasumtausch der Pflanzen.

E. Mulder (3) deutet auf die Möglichkeit hin, dafs der atmosphärische, in wässeriger Lösung von den Wurzeln und Blättern der Pflanze aufgenommene Stickstoff durch den im Sonnenlicht ausgeschiedenen vielleicht activeren Sauerstoff theilweise in Salpetersäure übergeführt werden könne. Er überzeugte sich indessen (wie schon S. 139 erwähnt ist), dafs der von einer Pflanze entwickelte Sauerstoff Jodkaliumkleisterpapier nicht im geringsten verändert und dafs somit der die Blätter verlassende Sauerstoff wahrscheinlich die gewöhnliche Modification ist.

(1) Compt. rend. LVII, 915. — (2) Vgl. auch Jahresber. f. 1858, 508. — (3) Scheik. Onderz. III. deel, tweede stuk, Onderz. 158.

Entwickelung und Ernährung der Pflanzen.

J. B. Lawes, J. H. Gilbert und Evan Pugh haben die Frage, ob freier Stickstoff von den Pflanzen assimilirt werde, durch neue experimentale Untersuchungen zu beantworten gesucht. In Ihrer hierauf bezüglichen umfangreichen Abhandlung (1) geben Sie zunächst eine Uebersicht des Stickstoffgehaltes der Ernten, welche in längeren Zeiträumen bei der Cultur in gröfserem Mafsstabe auf gedüngtem wie auf ungedüngtem Boden gewonnen wurden; Sie finden durch den Vergleich der erhaltenen Werthe mit der Ausgiebigkeit der bekannten Quellen des Stickstoffs, dafs weder der Stickstoffgehalt des Bodens, noch jener der atmosphärischen Niederschläge (nach Ihren Bestimmungen) ausreicht, um den Betrag des geernteten Stickstoffs zu liefern (siehe den Bericht über Agriculturchemie). Indem Sie es wegen mangelnder exacter Daten dahin gestellt lassen, ob die Fähigkeit des Bodens, Ammoniak zu condensiren oder die Bildung von Stickstoffverbindungen aus freiem Stickstoff einzuleiten, den Vorrath an assimilirbaren Stickstoffverbindungen beständig in einer für den Bedarf der Vegetation genügenden Menge erneuern könne, gehen Sie mit einer ausführlichen Darlegung aller bisherigen, auf die Assimilation des freien Stickstoffs durch Pflanzen bezüglichen Forschungen zu Ihrem eigentlichen Objecte über. Sie besprechen eingehend die von Ihnen angewandten Methoden der Cultur und der Analyse und die möglichen Fehlerquellen derselben. — Wir müssen uns darauf beschränken, die wesentlichsten Resultate dieser wichtigen Untersuchung wiederzugeben und führen bezüglich der Culturmethode nur Folgendes an. Als Boden für die Aussaat diente theils Bimsstein, theils eisenhaltiger Thon. Beide wurden geglüht, vollständig ausgewaschen, getrocknet, mit der Asche derselben Pflanzenspecies, welche

(1) Aus den Philosoph. Trans. 1861, p. II, in Chem. Soc. J. [2] I, 100; Resumé der Resultate Chem. News VII, 127; Rép. chim. appliquée V, 164; Bull. soc. chim. VI, 57.

gesät werden sollten (oder nahe verwandter) gemischt in dem für den Versuch bestimmten Topf selbst nochmals ausgeglüht und über Schwefelsäure dem Erkalten überlassen. Befeuchtet wurde dieser Boden mit einer genügenden Menge reinen, völlig ammoniakfreien Wassers. Die Töpfe wurden dem freien Tageslichte in einem luftdicht schliefsenden Glasapparat ohne metallische Theile ausgesetzt, in welchem sich continuirlich (durch Druck, nicht durch Ansaugen) ein langsamer Strom von reiner ammoniakfreier Luft bewegte; die Zufuhr der Kohlensäure war so geregelt, dafs die Atmosphäre des Apparates im Minimum 0,2 pC., im Maximum 4 pC. derselben enthielt. — Das analytische Verfahren war im Wesentlichen das von Boussingault befolgte (1). — Da die Möglichkeit vorliegt, dafs die Assimilation des freien Stickstoffs nur bei einer gewissen Intensität der Vegetationsprocesse stattfindet, so wurde dem Boden in einer besondern Versuchsreihe eine genau bekannte Menge von schwefels. Ammoniak in Lösung zugesetzt. Die Entwickelung der Samen war in allen Fällen normal (nur bei Buchwaizen starb sogleich ein grofser Theil der Keimpflänzchen ab); in den Versuchen, bei welchen kein Ammoniaksalz zugesetzt wurde, nahmen die Pflanzen bald eine blasse, gelbgrüne Färbung an und die Entwickelung frischer Pflanzentheile fand dann auf Kosten der absterbenden älteren statt. Die lebhafteste Vegetation zeigten die Gramineen, welche Blüthen und Fruchtansätze brachten und in ihrer Trockensubstanz einen weit unter den normalen herabsinkenden Stickstoffgehalt ergaben (ein Verhältnifs, welches für eine eventuelle Assimilation von Stickstoff besonders günstig erscheint); weniger gut entwickelten sich die Leguminosen und noch ungünstiger scheinen die Culturverhältnisse für Buchwaizen gewesen zu sein. In der zweiten Versuchs-

Entwickelung und Ernährung der Pflanzen.

(1) Jahresber. f. 1854, 644 ff.

Entwickelung und Ernährung der Pflanzen.

reihe hatte der Zusatz von Ammoniaksalz, der in Intervallen und nur dann stattfand, wenn das Abblassen der Pflanzen den Verbrauch der vorhandenen Stickstoffverbindungen andeutete, auf die Vegetation und das Aussehen der Pflanzen, insbesondere der Leguminosen, den günstigsten Einfluſs; sie nahmen ihre normale Farbe wieder an und producirten eine ungleich gröſsere Menge von organischer Substanz, wie aus der folgenden Tabelle ersichtlich ist, in welcher einige der wesentlichsten Resultate zusammengestellt sind. (Alle Gewichte sind in Grammen angegeben.)

		Zahl der		Vegetationsdauer	Trockensubstanz			Stickstoff			
		Samen,	wovon keimten		a) des Samens	b) der Pflanze	b/a	des Samens	des Düngers	Wiedergewonnen	Unterschied
					I. Versuche ohne Zusatz von Ammoniaksalzen.						
					Gramineen :						
1857	Waizen	6	5	16. Mai - 3. Oct.	0,3065	1,412	4,61	0,0080		0,0072	−0,0008
1857	Gerste	6	6	20. Mai - 24. Aug.	0,2696	0,810	3,01	0,0056		0,0072	+0,0016
1857	Gerste	6	6	20. Mai - 25. Aug.	0,2698	0,925	3,43	0,0056		0,0062	+0,0026
1858	Waizen	8	8	27. Apr. - 25. Oct.	0,4035	1,740	4,31	0,0078		0,0081	+0,0003
1858	Gerste	8	6	27. Apr. - 18. Aug.	0,3221	0,560	1,74	0,0057		0,0058	+0,0001
1858	Hafer	8	8	27. Apr. - 18. Juli	0,2858	1,148	4,02	0,0068		0,0056	+0,0007
					Leguminosen :						
1857	Bohnen	2	2	16. Mai - 5. Juli	1,4984	7,026	4,69	0,0796		0,0791	−0,0005
1858	Bohnen	3	3	11. Juni - 23. Aug.	1,4820	4,875	3,29	0,0750		0,0757	+0,0007
1858	Erbsen	3	3	5. Juni - 24. Aug.	0,5405	0,970	1,79	0,0188		0,0167	−0,0021
					Andere Pflanzen :						
1858	Buchwaizen	24	13	20. Aug. - 28. Oct.	—	0,450		0,0200		0,0182	−0,0018
					II. Versuche mit Zusatz von schwefels. Ammoniak.						
					Gramineen :						
1857	Waizen	3	2	16. Mai - 2. Oct.	0,1536	6,835	44,50	0,0040	0,0289	0,0383	+0,0054
1857	Waizen	3	3	16. Mai - 30. Sept.	0,1543	3,822	24,79	0,0040	0,0289	0,0331	+0,0002
1857	Gerste	4	3	20. Mai - 8. Oct.	0,1803	3,034	16,83	0,0037	0,0289	0,0328	+0,0002
1857	Gerste	4	4	20. Mai - 24. Sept.	0,1818	4,401	24,18	0,0037	0,0231	0,0337	+0,0069
1858	Waizen	4	4	27. Apr. - 26. Oct.	0,204	7,31	35,83	0,0040	0,0508	0,0536	−0,0012
1858	Gerste	4	2	27. Apr. - 26. Oct.	0,158	5,47	34,62	0,0028	0,0468	0,0464	−0,0032
1858	Hafer	4	3	27. Apr. - 30. Juli	0,145	1,204	8,31	0,0032	0,0280	0,0216	−0,0096
					Leguminosen :						
1858	Erbsen	3	3	27. Apr. - 24. Aug.	0,539	1,01	1,87	0,0187	0,0040	0,0211	−0,0016
1858	Klee			6. Juni - 26. Oct.	—	4,20	—	0,0284	0,0428	0,0665	−0,0047
1858	Bohnen	3	3	29. Juni - 9. Decbr.	1,094	4,30	3,93	0,0523	0,0188	0,0655	−0,0056
					Andere Pflanzen :						
1858	Buchwaizen	42	24	20. Aug. - 22. Nov.	0,850	1,97	2,32	0,0200	0,0106	0,0292	−0,0016

Entwickelung und Ernährung der Pflanzen.

Die in einigen Fällen nicht unerheblichen Verluste an Stickstoff erklären Lawes, Gilbert und Pugh durch eine in geringem Grade stattfindende Entwickelung desselben aus den abgestorbenen Pflanzentheilen; die in anderen Fällen bemerkliche Zunahme daraus, dafs zu diesen Versuchen (1857) poröse Gefäfse angewandt worden waren; später wurden nur glasirte benutzt. Im Ganzen sprechen jedoch die Resultate, völlig übereinstimmend mit denen von Boussingault, entschieden gegen die Assimilation des freien Stickstoffs. Nichtsdestoweniger halten es die genannten Forscher für wünschenswerth, bezüglich der Leguminosen und anderer Nichtgräser, für deren Vegetation unter den Bedingungen Ihres Verfahrens nicht der nöthige Spielraum geboten scheint, weitere Versuche anzustellen. Die Ermittelung der Quelle des Stickstoffüberschusses in den bei der Cultur im Freien erzielten Ernten bezeichnen Sie als ein noch zu lösendes Problem.

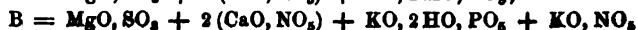
Johnson (1) hat Seine Ansicht über Ernährung der Pflanzen in einer Abhandlung dargelegt, in welcher Er die Umsetzungen zwischen Salzlösungen und Bestandtheilen des Bodens, sowie die darauf beruhende indirecte Wirkung der Dungmittel erörtert und aus dem mehrfach beobachteten Gedeihen der Landpflanzen in wässerigen Salzlösungen den Schlufs zieht, dafs auch die Landpflanzen ihren Bedarf an Mineralsubstanzen normal einer sehr verdünnten wässerigen Lösung in ähnlicher Weise entnehmen, wie die Tange aus dem Meerwasser das Jod ansammeln.

Ueber die Ernährung der Pflanzen in wässerigen Lösungen hat W. Knop (2) weitere Mittheilung gemacht. Früher (3) hatte sich Ihm ergeben, dafs in einer verdünnten Lösung von salpeters. Kali und -Kalk, schwefels. Mag-

(1) J. pr. Chem. LXXXVIII, 242. — (2) Chem. Centr. 1863, 209. — (3) Chem. Centr. 1861, 561.

Entwickelung und Ernährung der Pflanzen.

nesia und saurem phosphors. Kali Pflanzen mit günstigem Erfolg cultivirt werden können, wenn man auf die Wurzeln derselben frisch gefälltes phosphors. Eisenoxyd aufschlämmt und diesen Niederschlag öfter gleichförmig in der Flüssigkeit vertheilt. Die einzelnen Salze werden dabei von der Pflanze in einem Verhältnifs aufgenommen, welches mehr oder weniger von demjenigen abweicht, in welchem sie gelöst sind; die Flüssigkeit selbst wird allmälig alkalisch und das Eisenoxydsalz färbt sich gelb. Das günstigste Verhältnifs, in welchem die genannten Salze anzuwenden sind und bei welchem eine Abscheidung von phosphors. Kalk nicht stattfindet, ist, wie Knop jetzt gefunden hat, durch die Aequivalentsätze


$$A = MgO, SO_3 + 2(CaO, NO_5) + KO, 2HO, PO_5, \text{ und}$$

$$B = MgO, SO_3 + 2(CaO, NO_5) + KO, 2HO, PO_5 + KO, NO_5$$

gegeben. Die erforderlichen Lösungen sind : a) 136 Grm. saures phosphors. Kali in 1 Liter Wasser; b) 100 Grm. kohlens. Kalk, durch reine Salpetersäure in neutrales Salz verwandelt und auf 1 Liter verdünnt; c) 123 Grm. krystallisirte schwefels. Magnesia und d) 101 Grm. salpeters. Kali in je 1 Liter Wasser. Flüssigkeiten von der geeigneten Verdünnung werden erhalten durch Mischung von je 5 CC. der Lösungen a), b) und c) mit 500 CC. destillirten Wasser (entsprechend dem Verhältnifs A), oder von je 5 CC. der Lösungen a), b), c) und d) mit 500 CC. Wasser (entsprechend dem Verhältnifs B). Mais und Buchwaizen erlangten in beiden Lösungen, in welchen übrigens, wie früher, phosphors. Eisenoxyd zu suspendiren ist, eine üppige Entwickelung.

F. Nobbe und Th. Siegert (1) kamen bei Culturversuchen mit Buchwaizen zu dem Ergebnifs, dafs diese Pflanze in völlig chlorfreien (nur salpeters., schwefels. und phosphors. Salze enthaltenden) Lösungen sich zwar ent-

(1) Chem. Centr. 1863, 296.

wickelt und Blüthen, zum Theil auch Fruchtansätze hervorbringt, daſs aber reife und keimfähige Samen nur bei Gegenwart von Chlor, gebunden an Kalium oder Calcium, erhalten werden; Chlornatrium und Chlormagnesium können jene beiden Salze nicht ersetzen. — Den Einwand von W. Knop (1), daſs das Fehlschlagen der Versuche mit Lösungen, welche kein Chlorkalium oder -calcium enthielten, durch ungünstige Witterung bedingt gewesen sein könne, halten Nobbe und Siegert für ungegründet, da Ihre Versuche vergleichende waren. Entwickelung und Ernährung der Pflanzen.

Nach einer nur in kurzem Auszuge (2) vorliegenden Untersuchung von J. Pierre nimmt die Waizenpflanze mehrere Wochen vor der vollständigen Reife der Frucht an Gewicht nicht mehr zu; die Ausbildung der Frucht findet auf Kosten der übrigen Theile der Pflanze statt, welche in dieser Periode bereits die Gesammtmenge des Stickstoffs, der organischen Materie, der Alkalien, des Kalks, der Magnesia und der Kieselsäure enthält; nur der Gesammtgehalt an Phosphorsäure wächst in den letzten Wochen noch um mehr als 20 pC. Die unorganischen Nährstoffe scheinen demnach, mit Ausnahme der Phosphorsäure, vor und während der Blüthezeit fast vollständig aufgenommen zu werden (3). — Pierre giebt noch an, daſs die Knoten des Waizenhalms der an Kali reichste und an Kieselsäure ärmste Theil der Pflanze sind.

Béchi (4) hat die Zusammensetzung von Bohnenpflanzen (*Vicia Faba*), die im Freien gewachsen waren (A), und von solchen, die nur spärliches diffuses Licht erhielten (B), bestimmt. Es ergaben :

(1) Chem. Centr. 1863, 211. — (2) Compt. rend. LVII, 859; Instit. 1863, 371; Chem. Centr. 1864, 368; Dingl. pol. J. CLXXII, 79. — (3) Vgl. Jahresber. f. 1857, 684. — (4) Rép. chim. appliquée V, 461.

		A		B
Wasser		83,84		94,38
N		0,57		0,19
C . H . O		13,60		4,95
Asche {in Wasser löslich	1,18	1,99	0,324	0,48
Asche {„ „ unlöslich	0,81		0,156	
		100,00		100,00.

Ernährung von Schmarotzern.

A. Chatin (1) zählt einige Beispiele auf, welche für die Annahme sprechen, daſs die Schmarotzerpflanze den Saft der Mutterpflanze verarbeiten und wesentlich verändern. Er fand in dem auf der Eiche gewachsenen *Viscum album* keine Spur Eichengerbsäure; die auf Strychnos vorkommende *Loranthus* ist nicht giftig; die auf Euphorbiaceen lebende *Hydnora* wird in Afrika als Nahrungsmittel benützt und die narcotischen Eigenschaften des Hanfs finden sich nicht in *Orobanche*, sowenig wie der rothe Saft von *Cytinus* in *Cistus*. Sofern Chatin fand, daſs die Cytineen, wie die Orobanchen, im Sonnenlicht Kohlensäure entwickeln, betrachtet Er es als erwiesen, daſs die nicht grün gefärbten phanerogamen Parasiten den Saft der Mutterpflanze verändern, vielleicht auch mit schwächerer Kohlensäurezersetzung. Grüne vollkommene Parasiten (*Viscum*) und mehr oder weniger gefärbte Halbparasiten (*Melampyrum arvense*) zersetzen dagegen wie andere Pflanzen die Kohlensäure.

Entwickelung der Mucedineen.

Raulin (2) schlieſst aus Versuchen über die Vegetation von Mucedineen (*Ascophora nigrans*), daſs zu deren normalen Entwickelung die Elemente des phosphors. und schwefels. Ammoniaks des kohlens. Kali's, -Magnesia und -Manganoxyduls jedoch mit verschiedenem Werth erforderlich seien. Wenn in einer alle diese Substanzen enthaltenden Flüssigkeit in einer gegebenen Zeit 20 Grm. der Pflanze sich erzeugen, so bilden sich beim Fehlen des Mangans nur 5 Grm., bei dem des Schwefels nur 2 Grm.,

(1) Compt. rend. LVII, 771; Chem. Centr. 1864, 398. — (2) Compt. rend. LVII, 228; Bull. soc. chim. VI, 59.

bei dem des Kaliums und Magnesiums nur 1 Grm. und bei dem des Phosphors nur $^{1}/_{2}$ Grm. in derselben Zeit. Versuche, bei welchen diese Schimmelpflanzen in einem abgeschlossenen Luftvolum sich entwickelten, gaben ferner das Resultat, dafs der Stickstoff der Luft keinen Antheil an der Entwickelung nimmt. — G. Ville (1) hat in Folge dieser Mittheilung Raulin's daran erinnert, dafs Er schon früher (2) gleichlautende Resultate mit höheren Pflanzen erhielt. Bezüglich der Quelle des für die Pflanzenentwickelung erforderlichen Stickstoffs beharrt Er jedoch bei Seiner früheren Ansicht (3). Entwickelung der Mucedineen.

Duclaux (4) hat Versuche über die Entwickelungsfähigkeit der in der atmosphärischen Luft enthaltenen organischen Keime beschrieben.

Einflufs organischer Verbindungen auf Pflanzenentwickelung.

G. Ville (5) hat weitere Versuche über die Einwirkung organischer Substanzen auf Pflanzenentwickelung mitgetheilt (6). Teträthylammoniumchlorid, Dimethyloxamid und Diäthyloxamid zeigten sich unwirksam, die beiden letzteren sogar schädlich, während Oxamid eine ebenso günstige Wirkung übte wie die entsprechende Menge von oxals. Ammoniak. Cyans. Salze sind unwirksam, Cyanmetalle und Ferrocyanmetalle scheinen von schädlichem Einflufs zu sein. — Aus diesen und aus Seinen früheren Beobachtungen leitet Ville zunächst das allgemeine Gesetz ab, dafs einatomige Verbindungen des Ammoniaktypus der Pflanze gegenüber weniger wirksam oder unwirksam werden, wenn die Substitution durch zusammengesetzte Radicale sich auf mehr als ein Atom Wasserstoff, und zweiatomige, wenn dieselbe sich auf mehr als zwei Atome Wasserstoff erstreckt. Er erörtert dann, wie Düngever-

(1) Compt. rend. LVII, 270; Chem. Centr. 1864, 234. — (2) Jahresber. f. 1858, 504; f. 1860, 700; f. 1861, 735. — (3) Jahresber. f. 1856, 681. — (4) Compt. rend. LVI, 1225; Bull. soc. chim. V, 527. — (5) Compt. rend. LVII, 464; Instit. 1863, 274; Chem. News VIII, 195; Chem. Centr. 1864, 235. — (6) Vgl. Jahresber. f. 1862, 505.

suche über die moleculare Structur organischer Verbindungen Aufschlufs geben können und erläutert dies an Harnstoff, welcher nach seiner Einwirkung auf Pflanzenwachsthum weder als anomales cyans. Ammoniak, noch als Cyanammoniumoxydhydrat, sondern als Carbamid zu betrachten ist.

Vegetirende Pflanzen und Metallgifte.

E. v. Gorup-Besanez (1) hat Versuche angestellt über das Verhalten der vegetirenden Pflanzen und der Ackererde gegen Metallgifte. Er fand dafs *Panicum italicum*, *Polygonum fagopyrum*, *Pisum sativum* und *Secale cereale* sich (mit Ausnahme der erstgenannten Pflanze) in einem Boden vollkommen normal entwickelten, dem (auf etwa 30 Cubikdecimeter Erde 30 Grm.) arsenige Säure, kohlens. Kupfer, kohlens. Blei, kohlens. Zink oder Quecksilberoxyd beigemischt war. Die Untersuchung der sorgfältig gereinigten, oberirdischen Theile der Pflanze ergab bei einigen einen spurweisen Gehalt an Arsen und Quecksilber, während Blei, Kupfer und Zink nicht nachweisbar waren. Die Pflanzen nehmen demnach aus einem Boden nichts oder nur Spuren von den genannten Metallen auf, wie diefs schon Daubeny (2) für Lösungen von Arsen, Baryt und Strontian fand. Bezüglich der Frage, ob die Ackererde für Metallsalzauflösungen und für Metallgifte überhaupt ein Absorptionsvermögen besitze, ähnlich wie für Kali, Ammoniak, Phosphorsäure und Kieselerde, ergab sich das Resultat, dafs dieselbe aus Auflösungen von Kupfer-, Blei-, Quecksilberoxyd-, Zinkoxyd-, Eisen- und Manganoxydulsalzen (in 1 CC. 1 bis 2 Milligrm. Salz enthaltend) die Metalloxyde vollständig zurückhält, während die Säuren ihrer ganzen Menge nach in das Filtrat übergehen. Brechweinstein und arsenige Säure werden dagegen nur theilweise von der Ackererde gebunden.

(1) Ann. Ch. Pharm. CXXVII, 243; im Ausz. Chem. Centr. 1864, 192; Bull. soc. chim. VI, 315. — (2) Jahresber. f. 1861, 736 (und Chem. soc. J. XV, 16).

Fettbildung der Oliven.

S. de Luca (1) hat seine Versuche (2) über die Bildung der fetten Substanzen in der Olive fortgesetzt. Er fand dafs das Gewicht der Oliven mit dem Vorschreiten der Vegetation bis zum Monat November zunimmt, dafs aber der sich zuerst entwickelnde Kern nur während der ersten Vegetationszeit, im Juli und August sich vergröfsert; in den folgenden Monaten aber kaum sein Gewicht ändert. Das Mark nimmt dagegen fortwährend bis zur vollkommenen Reife der Frucht an Gewicht zu. Der Wassergehalt der Oliven vermindert sich stufenweise bis zur Reife von 60 bis 70 pC. auf 25 pC. Durch Schwefelkohlenstoff lassen sich den Oliven verschiedene Substanzen, färbende Materien und namentlich das bei der Reife mehr und mehr verschwindende Chlorophyll entziehen. Das in der ersten Vegetationsperiode nur spärlich vorhandene Fett nimmt mit der Vergröfserung der Frucht zu und erreicht in der reifen Olive, welche jede Spur einer grünlichen Färbung verloren hat, das Maximum. Der vermehrte Fettansatz hängt mit dem Zeitpunkt zusammen, wo das Gewicht des Kerns stationär bleibt.

Krystalle im Pflanzengewebe.

F. A. Flückiger (3) berichtigt die Angabe (4) über das Vorkommen von schwefels. Kalk in der Rinde von *Quillaja saponaria*. Die beobachteten Krystalle bestehen (wie Kindt vermuthete) aus oxals. Kalk, nebst weins. Kalk. Auch in der Guajakrinde finden sich Krystalle von oxals. Kalk; die Tamarinden enthalten dagegen nur weins. Kalk und auch Stärkmehl.

Mutterkorn.

H. Ludwig (5) hat die bis jetzt bekannt gewordenen Angaben über die Bestandtheile des Mutterkorns zusammengestellt und dabei die Resultate einiger von W. Fiedler unternommenen Versuche mitgetheilt. Darnach enthält das

(1) Compt. rend. LVII, 520; Instit. 1863, 289; J. pharm. [3] XLV, 65. — (2) Vgl. Jahresber. f. 1861, 739; f. 1862, 505. — (3) Vierteljahrsschr. pr. Pharm. XII, 569. — (4) Jahresber. f. 1862, 514. — (5) Arch. Pharm. [2] CXIV, 193.

Mutterkorn über 25 pC. verseifbares, nicht trocknendes fettes Oel, neben Mitscherlich's Mykose auch bisweilen Mannit, und eine flüchtige Base, welche Ludwig für Methylamin hält, sofern im Platindoppelsalz 42,3 pC. Platin gefunden wurden.

Scrophularineen. F. F. Mayer (1) hat die bis jetzt mit Pflanzen aus der Familie der Scrophularineen ausgeführten Untersuchungen zusammengestellt und auf die Aehnlichkeit oder Verwandtschaft einer Anzahl dabei aufgefundener und gröfstentheils noch sehr dürftig untersuchter oder problematischer Körper aufmerksam gemacht. Wir müssen auf die, keines Auszugs fähige Abhandlung verweisen.

Apium graveolens. H. Reinsch (2) beobachtete, dafs bei der Dialyse des wässerigen Auszugs von Selleriewurzeln zuerst eine Auflösung von fast reinem Mannit, dann eine solche von extractartiger Materie und pflanzens. Kalisalzen durch das Pergamentpapier geht, während die Lösung einer in den Eigenschaften zwischen Gummi und Pectin stehenden, beim Vermischen mit Weingeist gelatinirenden Substanz zurückbleibt.

Artemisia Absinthium. Tichanowitsch (3) fand in dem Niederschlag, der in dem alkoholischen Auszug des Wermuths durch eine weingeistige Lösung von Bleizucker entsteht, neben mit niedergerissenem Absinthiin und extractartigen Materien eine harzartige Substanz, Gerbsäure (Eisenoxydsalze zuerst grün dann grau fällend), Aepfelsäure und wie früher schon Zwenger (4), Bernsteinsäure. In der (in Südrufsland) im Mai und Juni gesammelten Pflanze waren Aepfelsäure und Bernsteinsäure nicht aufzufinden; im Juli enthielten die Blüthen vorzugsweise Aepfelsäure aber keine Bernsteinsäure, im August sind beide Säuren in geringer Menge

(1) Aus dem Journal of Pharmacie, 1863 in Chem. News VIII, 64, 76, 88. — (2) N. Jahrb. Pharm. XIX, 161; Chem. Centr. 1863, 28. — (3) Zeitschr. Chem. Pharm. 1863, 197; Chem. Centr. 1863, 908. — (4) Ann. Ch. Pharm. XLVIII, 122.

in den Blättern, niemals in den Wurzeln vorhanden. Die harzartige Substanz ist der nie fehlende Bestandtheil des Wermuths.

Artemisia maritima.

E. Harms (1) fand für die Asche des Krauts und der Wurzel von *Artemisia maritima* L. nachstehende Zusammensetzung (nach Abzug von Kohle und Sand) :

	Aschenprocente	KO	NaO	CaO	MgO	PO_5, Fe_2O_3	PO_5, Al_2O_3	SO_3	PO_5	SiO_2	CO_2	NaCl	Summe
Kraut	19,4	16,04	7,32	8,31	2,24	2,66	3,49	4,49	1,83	5,06	7,69	40,57	100,00
Wurzel	3,9	13,77	19,91	10,89	3,32	10,73	3,07	15,41	2,45	7,67	9,98	2,80	100,00

Pyrethrum carneum.

Die als „persisches Insectenpulver" bekannten Blüthenköpfe von *Pyrethrum carneum* enthalten nach J. Hanamann (2) weder eine narcotische Base, noch Santonin; seine Wirkung ist lediglich dem blaſsgelben ätherischen Oel zuzuschreiben, welches durchdringend riecht, Kopfschmerz verursacht und kleine Insecten betäubt oder tödtet.

Chenopodium album.

Unterwirft man, nach H. Reinsch (3) den ausgepreſsten grünen Saft des weiſsen Gänsefuſses (*Chenopodium album*) der Dialyse, so gehen salpeters., schwefels. und pflanzens. Salze, nebst phosphors. Kalk und -Magnesia durch die Papierwand, während auf letzterer eine zähe Chlorophyllschicht sich absetzt, welche an Weingeist neben einem kupferroth schillernden Stoff einen stickstoffhaltigen (?) Körper abgiebt, dessen Eigenthümlichkeit noch darzuthun ist. Man erhält denselben durch Verdampfen des alkoholischen Auszugs, Auskochen des grünen Rückstands mit Wasser und Umkrystallisiren der nach dem Verdunsten sich ausscheidenden körnigen Masse aus absolutem Alkohol. Die Substanz erscheint unter dem Mikroscop bei polarisirtem Licht als kleine Kugeln, welche besonders nach dem Befeuchten mit Holzgeist wie der Kalkspath ein schwarzes Kreuz zeigen. Nach dem Trocknen bildet dieselbe ein gelblich weiſses, fade schmeckendes, in

(1) Arch. Pharm. [2] XVI, 144. — (2) Vierteljahrsschr. pr. Pharm. XII, 522. — (3) N. Jahrb. Pharm. XX, 268; Chem. Centr. 1864, 576.

Aether unlösliches Pulver, welches beim Erhitzen ein krystallinisches Sublimat bildet, dann schmilzt und unter Verbreitung des Geruchs nach verbranntem Horn sich zersetzt. Nach einer weiteren Angabe von Reinsch (1) erhält man diesen von Ihm als *Chenopodin* bezeichneten Körper in gröfserer Menge als aus dem Chlorophyll, durch Verdampfen des von Chlorophyll und Eiweifs befreiten Safts der Pflanze, Ausziehen des Rückstands mit Weingeist und Behandeln des so gewonnenen Extracts mit absolutem Alkohol.

Viburnum Lantana.

Nach Versuchen von J. B. Enz (2) enthalten die rothen Beeren des wolligen Schneeballstrauchs (*Viburnum Lantana*) eisengrünende Gerbsäure, Baldriansäure, Essigsäure, Weinsäure, Bitterstoff, scharfen und kratzenden Stoff, rothen Farbstoff, Zucker, Gummi, fettes Oel, Wachs, Harz und Chlorophyll.

Saracenia purpurea.

Björklund und Dragendorff (3) fanden bei einer Untersuchung der Wurzeln und Blätter der *Saracenia purpurea* L. (einer in Canada und in den nördlichen Staaten der Union häufig vorkommenden, als Heilmittel gegen Blattern empfohlenen Pflanze) aufser den gewöhnlichen (ihrer Menge nach fast sämmtlich bestimmten) Pflanzenbestandtheilen eine flüchtige Säure (Acrylsäure) und 0,18 pC. einer flüchtigen, bei gewöhnlicher Temperatur flüssigen, entfernt nach Coniin riechenden Base, deren Eigenschaften und Zusammensetzung näher zu ermitteln sind.

Trianosperma ficifolia.

In der Wurzel von *Trianosperma ficifolia* Mart. (einer in Brasilien einheimischen, der Familie der Cucurbitaceen angehörenden Schlingpflanze) fand Th. Peckolt (4) einen amorphen, wie es scheint drastisch wirkenden Bitterstoff (*Tayuyin*), wenig eines in Alkohol und Wasser aber nicht

(1) N. Jahrb. Pharm. XXI, 182. — (2) Vierteljahrsschr. pr. Pharm. XII, 528. — (3) Russ. Zeitschr. Pharm. II, 317, 344, 369; Arch. Pharm. [2] CXIX, 93. — (4) Arch. Pharm. [2] CXIII, 104.

in Aether löslichen, in spiefsigen Nadeln krystallisirenden Körpers (*Trianospermin*), und einen in weifsen Körnern anschiefsenden, in Aether, aber nicht in Weingeist und Wasser löslichen Stoff (*Trianospermitin*), neben verschiedenen Harzen.

C. Palm (1) fand in der bitterschmeckenden und schwach campherartig riechenden Rinde der *Alstonia constricta* F. Müller (eines australischen der Familie der Apocyneen angehörenden Baums) einen indifferenten, harzähnlichen Bitterstoff (ähnlich dem Cailcedrin und Tulucunin), ätherisches campherartig riechendes Oel, eisengrünenden Gerbstoff, Gummi, Harz, Fett, Wachs, Proteïnsubstanz, Oxalsäure und Citronensäure. Die 6,06 pC. der Rinde betragende Asche enthielt in 100 Th.: Alstonia constricta.

NaO	KO	NaCl	CaO	MgO	Fe_2O_3	Mn_3O_4	SO_3	PO_5	SiO_3	CO_2
0,48	6,96	3,06	32,83	3,61	3,43	0,78	9,33	Spur	15,60	23,50.

A. Pollak (2) fand bei einigen Versuchen mit *Ephedra equisetina* B. (einer von den Kirgisen als Antisyphiliticum benutzten, der Familie der Taxineen angehörenden Pflanze) aufser den gewöhnlichen Pflanzenbestandtheilen nur eisengrünenden Gerbstoff und eine in Alkohol und Alkalien aber nicht in Wasser lösliche stickstofffreie Substanz, welche Er als Product der Zersetzung des eisengrünenden Gerbstoffs in der Pflanze selbst betrachtet. Die 7,7 pC. der bei 100° getrockneten Pflanze betragende Asche enthielt in 100 Th.: Ephedra equisetina.

KO	NaO	NaCl	CaO	MgO	Al_2O_3	Fe_2O_3	SO_3	PO_5	SiO_3	CO_2
3,97	0,40	0,69	41,33	4,06	0,66	1,73	2,20	3,09	14,50	27,28.

Liès-Bodard (3) hat Angaben gemacht über die im Elsäfser Tabak enthaltenen Salze. Die aus 300 Liter Tabakssaft (gewonnen durch Befeuchten des Tabaks mit Brunnenwasser und Abpressen mittelst einer hydraulischen Nicotiana rustica.

(1) Vierteljahrsschr. pr. Pharm. XII, 161 (nebst anatom. Untersuchung der Rinde von L. Kny). — (2) Vierteljahrsschr. pr. Pharm. XII, 215. — (3) Instit. 1863, 278.

Presse) beim Verdampfen in einer eisernen Pfanne sich absetzenden Salze enthielten in Grammen :

	CaO *)	MgO	KCl	$NaCl$	$LiCl$	Summe
In Wasser lösl. Theil	100	1,15	389,8	25,2	14,5	530,65

	SiO_3	CaO, CO_2	MgO	Eisenoxyd †)	Summe
In Wasser unlösl. Theil	91,25	156,80	22,30	155,25	425,6.

*) Als Gyps vorhanden. — †) Zum Theil aus den eisernen Gefäfsen.

Rubidium und Cäsium war in diesen Tabakssalzen nicht aufzufinden. Den löslichen Salzen liefs sich durch Behandlung mit siedendem Alkohol (von 86°) Chlorkalium entziehen, welches beim Erkalten in prachtvollen (chlornatriumfreien) Prismen anschofs.

Celtis australis.

A. Pollak (1) fand in der 81 pC. betragenden Asche der steinigen (mit Säuren brausenden) Kernschale (des Endocarpiums) von *Celtis australis* in 100 Th. :

Alkali	CaO	MgO	Fe_2O_3	Al_2O_3	PO_5	SO_3	Cl	SiO_3	CO_2
Spur	51,67	0,11	0,36	0,11	0,22	0,12	0,17	8,65	38,14

Phalaris canadensis.

In den Samen des canarischen Glanzgrases (*Phalaris canariensis*) fand J. Hanamann (2) in 100 Th. (neben wenig Citronensäure und Oxalsäure) :

Fett	Harz und Extractivstoffe	Dextrin Zucker	Stärkmehl	Proteïnstoffe	Zellstoffe	Asche
0,30	5,42	2,44	54,45	18,75	9,65	5,19

Die Asche enthielt (nebst Spuren von Chlor, Schwefelsäure und Manganoxyd) :

SiO_3	Fe_2O_3	Al_2O_3	CaO	MgO	KO	NaO	PO_5
61,6	0,27	0,14	1,46	3,75	4,79	3,04	24,30

Musa paradisiaca.

Comaille (3) untersuchte, um sich zu überzeugen ob die Pflanzen Thonerde aus dem Boden aufnehmen, die Asche des (aus dem Blüthenstand gewonnenen) Milchsafts der in Algier cultivirten Bananenstaude (*Musa paradisiaca* (A) und des inneren Theils des harten Holzes von *Rhus pentaphyllum* (B). Der Milchsaft hinterliefs 8,1 pC. bei 100° getrockneten Rückstand und das rindenfreie Holz gab 0,9 pC. auch eine Spur Kupfer enthaltender Asche.

(1) Vierteljahrsschr. pr. Pharm. XII, 58. — (2) Ebendas. 517; Chem. Centr. 1863, 811. — (3) J. pharm. [3] XLIII, 269.

<table>
<tr><th></th><th>Al_2O_3</th><th>Fe_2O_3</th><th>CaO</th><th>MgO</th><th>KO</th><th>NaO</th><th>Cl</th><th>SO_3</th><th>PO_5</th><th>SiO_3</th><th>CO_2</th></tr>
<tr><td>A.</td><td>0,87</td><td>Spur</td><td>15,85</td><td>5,00</td><td>25,27</td><td>9,52</td><td>6,80</td><td>0,96</td><td>0,87</td><td>0,81</td><td>34,17 *)</td></tr>
<tr><td>B.</td><td>0,37</td><td>8,20</td><td>49,54</td><td>0,27</td><td colspan="2">0,25</td><td>0,14</td><td>1,81</td><td>—</td><td>2,57</td><td>36,66</td></tr>
</table>

*) Aus den Basen berechnet.

Corenwinder (1) fand in der reifen (brasilianischen) Bananenfrucht folgende Bestandtheile in 100 Th.: Wasser 73,9; Eiweiſs 4,82; Cellulose 0,2; Fette 0,63; Rohrzucker und Invertzucker (organische Säuren, Pectose, Spuren von Stärkmehl) 19,657; Phosphorsäure 0,062; Kalk, Alkalien, Chlor, Eisen u. s. w. 0,73. — Die Asche der Hülsen der reifen Banane enthielt: kohlens. Kali 47,98; kohlens. Natron 6,58; Chlorkalium 25,18; phosphors. Kali und Natron (wenig schwefels. Salz) 5,66; Kohle 7,50; Kalk, Kieselerde, phosphors. Erden, Eisen u. s. w. 7,10 (Summe 100).

Pinus sylvestris.

L. Rösler (2), hat die Asche von Föhren- und Fichtenholz, von Föhren- und Fichtenstreu sowie die dazu gehörige Erde aus dem Forstbezirk von Kloster Heilsbronn bei Ansbach analysirt. Bezüglich der Resultate, die ohne weitere Folgerung mitgetheilt sind, verweisen wir auf die Abhandlung.

Proteïnkörper und ihre Umsetzungsproducte. Albumin.

A. H. Smee (3) hat eine Anzahl von wie es scheint nicht sehr zuverlässigen Versuchen angestellt, um Albumin durch Zufuhr von Sauerstoff in Fibrin umzuwandeln, sofern ersteres nach den vorhandenen Analysen etwas weniger Sauerstoff enthält, als das Fibrin. Nach Smee's Angabe bildet sich Fibrin, wenn man vollkommen defibrinirtes Blutserum (von arteriellem Schweineblut) bei etwa 36° mit Sauerstoffgas in Berührung bringt, oder wenn

(1) Compt. rend. LVII, 781; Chem. Centr. 1864, 384; Rép. chim. appliquée V, 464. — (2) Ann. Ch. Pharm. CXXVII, 116; Chem. Centr. 1864, 31. — (3) Lond. R. Soc. Proc. XII, 399, 505.

man durch einen electrischen Strom den Sauerstoff in der eiweifshaltigen Flüssigkeit entwickelt. Es entstehe auch unter denselben Umständen in einer mit nur wenig Essigsäurehydrat vermischten klaren Lösung von Eieralbumin (in welche zur Beschleunigung der Oxydation einige Platindrähte gebracht sind) sowie in einer Albumin oder Pflanzenleim (Kleber) enthaltenden Verdauungsflüssigkeit. Die Fibrinbildung sei begleitet von einer Entwickelung von Kohlensäure und Phosphorsäure (?). Smee giebt noch an, dieses künstliche Fibrin habe unter dem Mikroscop die Beschaffenheit des Blutfibrins, löse sich in Essigsäure und in Alkalien aber nicht in Salpeter und färbe sich mit salpeters. Quecksilber ziegelroth, mit Salzsäure blau.

Pflanzenleim. H. Ritthausen (1) hat im Anschlufs an Seine frühere Mittheilung (2) Näheres über die Zusammensetzung und das Verhalten des Pflanzenleims angegeben. Nach Abzug von 0,26 pC. Asche enthält der Pflanzenleim im Mittel mehrerer, nur wenig differirender Analysen in 100 Th. :

Kohlenstoff	Wasserstoff	Stickstoff	Schwefel	Sauerstoff
52,6	7,0	18,06	0,85	21,49

In concentrirter Salzsäure löst sich der Leim in der Wärme zu einer klaren, bläulich gefärbten Flüssigkeit; verdünnte Phosphorsäure bildet in der Siedehitze eine trübe Lösung, aus welcher der Leim beim Erkalten sich wieder abscheidet; mit Weinsäure und besonders mit Essigsäure, Kali und Natron (weniger mit Ammoniak), auch mit Kalk- und Barytwasser entstehen klare Lösungen; in Salze enthaltendem Wasser ist der Leim schwer löslich oder unlöslich. Mit concentrirter Schwefelsäure und Zucker entsteht vorübergehend eine gelbe und rothe und nach $^1/_4$ bis $^1/_2$ Stunde die schön violette Färbung. Die nur wenig

(1) J. pr. Chem. LXXXVIII, 141; Chem. Centr. 1863, 501. — (2) Jahresber. f. 1862, 519.

enthaltende kalte wässerige Lösung des Leims wird durch Gerbsäure flockig gefällt; Bleiessig, Quecksilberchlorid, schwefels. Zink und salpeters. Silber bewirken nur schwache (in der heiſs gesättigten Lösung schwefels. Zink und salpeters. Quecksilberoxydul stärkere) Trübung. Eine violblaue Färbung ist nur beim Kochen einer *heiſs gesättigten* essigs. Leimlösung mit Kali und wenig Kupfervitriol wahrnehmbar. Erhitzt man die Leimlösung mit (nahezu mit Ammoniak neutralisirtem) schwefels. Eisenoxyd, so entsteht wie mit thierischem Leim ein orangefarbiger oder bräunlicher Niederschlag. Die Lösung in Kali wird durch die meisten Metallsalze flockig gefällt; aus der Lösung in Essigsäure wird durch Metallsalze unveränderter Leim abgeschieden; Quecksilberchlorid giebt keinen Niederschlag, wohl aber salpeters. Quecksilberoxydul. Alkoholische Leimlösung wird durch Sublimat und Eisenchlorid nur getrübt, durch salpeters. Quecksilberoxydul gefällt. — Läſst man eine gesättigte alkoholische Lösung von Pflanzenleim in flachen Gefäſsen bei gewöhnlicher Temperatur über Schwefelsäure verdunsten, so löst sich derselbe in dünnen, durchsichtigen, dem Leim des Handels ähnlichen Platten los. Pflanzenleim.

E. v. Gorup-Besanez (1) hat das Verhalten des Tyrosins zu Brom untersucht. Bromdämpfe werden von gepulvertem Tyrosin unter Entwickelung von Bromwasserstoff und Bildung einer gelben krystallinischen Masse von *bromwasserstoffs. Dibromtyrosin*, $C_{18}H_9Br_2NO_6$, HBr, aufgenommen, welches sich leicht in kaltem Wasser und in Weingeist löst und bei freiwilliger Verdunstung in wawellitartig gruppirten Nadeln krystallisirt. Beim Kochen der wässerigen Lösung scheidet sich *Dibromtyrosin*, $C_{18}H_9Br_2NO_6 + 4\,HO$, ab, das aus concentrirter Lösung Tyrosin.

(1) Ann. Ch. Pharm. CXXV, 281; Zeitschr. Chem. Pharm. 1863, 209; J. pr. Chem. LXXXVIII, 493; Chem. Centr. 1863, 653; Bull. soc. chim. V, 378.

Tyrosin. in feinen Nadeln, aus verdünnter in wohlausgebildeten glasglänzenden Krystallen, die beide dem rhombischen System angehören, anschiefst. [Fr. Pfaff fand an den grofsen, dünnen, durch Vorwalten von 0 P tafelförmigen Krystallen von der Combination 0 P . ∞P (öfters mit ∞P̆∞) die Neigung von ∞P : ∞P = 116°45′; an den durch Vorherrschen zweier Brachydomen fein prismatisch ausgebildeten und den Combinationskanten dieser parallel stark gestreiften : ∞P : ∞P = 115°40′.] Es schmeckt schwach bitter, reagirt sauer, wird an der Luft undurchsichtig, bei 120° wasserfrei und löst sich in 218 Th. Wasser von 16° und 26 Th. von 100°. In Weingeist ist es schwerlöslich, in Aether unlöslich, in Alkalien und Säuren leicht löslich; die wässerige Lösung wird durch salpeters. Quecksilberoxyd und Bleiessig gefällt. Natriumamalgam entzieht dem Dibromtyrosin bei längerer Einwirkung alles Brom. Mit Silberoxyd oder fein vertheiltem Silber auf 160° erhitzt, zersetzt sich die Lösung unter Bildung von Bromsilber und einer bromhaltigen, wie Bromphenylsäure riechenden, krystallinischen Verbindung. Beim Vermischen einer ammoniakalischen Lösung von Dibromtyrosin mit salpeters. Silber bildet sich *Dibromtyrosin-Silber*, $C_{18}H_7Ag_2Br_2NO_6 + HO$, als krystallinischer, durch Salpetersäure leicht zersetzbarer Niederschlag; die abfiltrirte Flüssigkeit giebt beim Neutralisiren mit Salpetersäure einen neuen Niederschlag, der die Verbindung $C_{18}H_8AgBr_2NO_6$ zu enthalten scheint. *Schwefels. Dibromtyrosin*, $2\,C_{18}H_9Br_2NO_6, S_2H_2O_8$, ist in Wasser und Weingeist löslich und bildet sternförmig gruppirte, säulenförmige Krystalle. *Salzs. Dibromtyrosin*, $C_{18}H_9Br_2NO_6, HCl + 3\,HO$, krystallisirt in feinen glänzenden Nadeln und wird, wie auch das oben erwähnte bromwasserstoffs. Salz, durch directe Sättigung erhalten. Es verliert bei 120° den Wassergehalt.

Guanin. E. Mulder (1) erinnert, unter Hinweisung auf die

(1) Scheik. Onderz. III. deel, tweede stuk, Onderz. 160.

von Strecker nachgewiesene Beziehung zwischen Guanin und Harnsäure, daran, dafs Er (1) die Ansicht ausgesprochen habe, das Guanin sei ein unter dem Einflufs kohlenstoffhaltiger Fermente entstandenes Zersetzungsproduct der Harnsäure.

R. L. Maly (2) hat die Ammoniaksalze der Harnsäure genauer untersucht. Das neutrale Salz scheint nicht zu existiren, sofern befeuchtete Harnsäure in einem Strom von Ammoniakgas und dann von trockener Luft nur eine dem sauren Salz entsprechende Gewichtszunahme erfährt. *Saures harns. Ammoniak*, $C_{10}H_3(NH_4)N_4O_6$, scheidet sich beim Vermischen der heifsen Lösung der Säure in ammoniakhaltigem Wasser mit Salzsäure bis zum Verschwinden der alkalischen Reaction als flockiger, aus langen, verfilzten Nadeln bestehender Niederschlag ab. *Zweidrittel harns. Ammoniak*, $C_{10}H_2(NH_4)_2N_4O_6 + C_{10}H_3(NH_4)N_4O_6$, scheidet sich aus der heifs gesättigten Lösung der Harnsäure in ammoniakhaltigem Wasser beim Stehen als amorphes Pulver ab, welches sich nur schwierig in kaltem, etwas leichter in heifsem Wasser löst. *Dreiviertel-harns. Ammoniak*, $C_{10}H_2(NH_4)_2N_4O_6 + 2\,C_{10}H_3(NH_4)N_4O_6$, erhält man aus derselben, auf etwa 50° erkalteten Lösung durch Zusatz von Alkohol und Waschen des nach 24 Stunden abgeschiedenen Niederschlags mit Alkohol und ammoniakhaltigem Wasser. Er bildet mikroscopische, lose oder garbenartig und kreuzförmig vereinigte Nadeln, welche sich etwas in kaltem, leichter in heifsem und gar nicht in weingeisthaltigem Wasser lösen. Harnsäure.

A. Baeyer (3) hat eine Anzahl neuer, der Harnsäuregruppe angehörender Körper beschrieben, welche Dialursäure.

(1) In der Schrift: der Guano, von E. Mulder (1855) 38. — (2) Wien. Acad. Ber. XLVII (2. Abth.), 322; Zeitschr. Chem. Pharm. 1863, 403; J. pr. Chem. XCII, 10; Chem. Centr. 1863, 581. — (3) Ann. Ch. Pharm. CXXVII, 1, 199; im Ausz. J. pr. Chem. XC, 337; Chem. Centr. 1864, 97, 118; Bull. soc. chim. VI, 49.

Dialursäure. theilweise schon in früheren Jahresberichten (1) nach vorläufigen Notizen erwähnt worden sind. — Zur Darstellung der *Dialursäure* empfiehlt Baeyer, die Harnsäure nach Schlieper's Methode (Behandlung mit Salzsäure und chlors. Kali) in Alloxan zu verwandeln und die lauwarme (wenn nöthig vorher mit Thierkohle entfärbte) Lösung des letzteren heifs und auf einmal mit einer Lösung von Zinn in überschüssiger starker Salzsäure zu vermischen, welche ein der verwendeten Harnsäure gleiches Gewicht Zinn enthält. Der Mischung fügt man noch so viel Salzsäure zu, dafs das Vol. auf ein Pfd. verbrauchter Harnsäure 4 Liter beträgt. Bei Anwendung von weniger Zinn, oder allmäliger und kalter Mischung krystallisirt Alloxantin, bei weniger Salzsäure dialurs. Zinn, welches nur durch einen grofsen Ueberschufs starker Salzsäure zerlegt wird. Bei eintägigem Stehen scheidet sich die Dialursäure (etwa 50 pC. der Harnsäure) in kurzen vierseitigen, sternförmig vereinigten, schwach gelblichen Prismen aus. Die Mutterlauge liefert keine weitere Ausbeute. Zur Gewinnung der Dialursäure aus Alloxantin trägt man in einen dicken Brei des letzteren allmälig und unter Umrühren Natriumamalgam ein, bis keine Einwirkung mehr statt findet. Die nach der Gleichung : $C_{16}H_4N_4O_{14} + 2HO + H_2 = 2C_8H_4N_2O_8$ gebildete Dialursäure wird aus dem Natronsalz durch heifse Salzsäure abgeschieden.

Hydurilsäure. Die Dialursäure bildet den Ausgangspunkt für die Darstellung der von Schlieper entdeckten *Hydurilsäure* (2). Man erhitzt 9 Th. trockene Dialursäure mit 5 Th. bei 160° getrocknetem Glycerin im Oelbade auf 140

(1) Wir übergehen hier die Angaben Baeyer's über die Pseudoharnsäure und ihre Salze, sofern dieselben im Wesentlichen schon im Jahresber. f. 1860, 327 enthalten sind. — (2) Vgl. die vorläuf. Anzeige im Jahresber. f. 1862, 360, wo auch die Gleichung für die Bildung der Hydurilsäure, so wie die Beziehungen derselben zum Alloxantin, wie sie Baeyer auffafst, schon mitgetheilt sind.

bis 150° und, wenn der Inhalt des Kolbens fest geworden ist und kein Gas mehr entweicht, kurze Zeit auf 160°. Nach dem Erkalten entfernt man das Glycerin durch Auswaschen, wo saures hydurils. Ammoniak, $C_{16}H_5(NH_4)N_4O_{12}$, als gelblich-weifses körniges Pulver zurückbleibt. Vermischt man die heifse, mit Ammoniak etwas übersättigte Lösung dieses Salzes mit Kupfervitriol, so setzt sich das neutrale Kupfersalz in schwarzen oder rothen warzigen Krystallen ab, aus welchen durch Zersetzung mit heifser Salzsäure die mit verdünnter Salzsäure zu waschende und aus Wasser umzukrystallisirende Hydurilsäure rein erhalten wird. Sie bildet ein gelblich-weifses, voluminöses Pulver, welches sich schwer in kaltem, etwas leichter in heifsem Wasser löst, und daraus in kleinen vierseitigen Säulen anschiefst, die nach der Formel $C_{16}H_6N_4O_{12} + 4HO$ zusammengesetzt sind. Vermischt man die wässerige Lösung mit Salzsäure, oder behandelt man die durch Säuren aus dem Ammoniaksalz abgeschiedene amorphe Hydurilsäure mit überschüssiger concentrirter Salzsäure, so bildet sich ein aus rhombischen Tafeln bestehendes Pulver von der Formel $C_{16}H_6N_4O_{12} + 2HO$. In Schwefelsäure löst sich die Säure ohne Veränderung, beim Vermischen mit Wasser wird aber nur ein Theil wieder gefällt. Durch reducirende Substanzen wird sie nicht zersetzt, wohl aber durch Chlor, Brom, Salpetersäure, Silberoxyd, Bleihyperoxyd und Eisenchlorid unter Bildung verschiedener Producte. Von schmelzendem Kali wird sie langsam in Oxalsäure verwandelt. Sie bildet mit Ammoniak, Kali und Natron leicht lösliche Salze, die anderen Salze sind schwer- oder unlöslich. Sie zersetzt die meisten Chlormetalle unter Bildung von sauren, und die essigs. Salze (mit Ausnahme des Ammoniak- und Kalisalzes) unter Bildung von neutralen Salzen. Da die Hydurilsäure eine grofse Neigung zur Bildung von Doppelsalzen besitzt, so lassen sich ihre Salze in der Regel nicht durch doppelte Zersetzung darstellen. Erkannt wird die Hydurilsäure wie ihre Salze

Hydurilsäure. am besten durch die prachtvoll dunkelgrüne Färbung, die mit Eisenchlorid entsteht. Die Farbe wird durch überschüssige starke Säuren und Alkalien zerstört, ebenso durch Erhitzen, wobei sie in Roth übergeht. Characteristisch ist auch der weifse Niederschlag, den Salzsäure in der alkalischen Lösung hervorbringt. *Saures hydurils. Ammoniak*, $C_{16}H_5(NH_4)N_4O_{12}$, entsteht, wie oben erwähnt, beim Erhitzen von Dialursäure mit Glycerin. Es löst sich leicht in siedendem Wasser und wird aus seiner Lösung in heifsem verdünntem Ammoniak durch Essigsäure in kleinen octaëdrischen Krystallen abgeschieden. *Neutrales hydurils. Ammoniak*, $C_{16}H_4(NH_4)_2N_4O_{12}$, krystallisirt aus Ammoniak bei raschem Erkalten oder Fällen mit Schwefelammonium in Nadeln (mit 2HO), beim langsamen Verdunsten (mit 4HO) in grofsen Krystallen, welche nach Rammelsberg's Bestimmung monoklinometrische Combinationen von $\infty P \infty$. $(\infty P 2)$. $\infty P {}^3/_2$. $(P \infty)$. $+ 2P2$. — (3P3 . — P sind. Das Verhältnifs der Klinodiagonale zur Orthodiagonale zur Hauptaxe ist = 1,0821 : 1 : 0,7003. Die Neigungen von $\infty P {}^3/_2$: $\infty P {}^3/_2$ (im klinodiagonalen Hauptschnitt) = 89°0′, $(\infty P 2)$: $(\infty P 2)$ in demselben Hauptschnitt = 36°16′, — P : — P (klinodiagonale Endkante) = 123°8′, $(P \infty)$: $\infty P \infty$ = 106°30′, + 2P2 : + 2P2 = 117°4′. Das Salz ist leicht löslich in Ammoniak und wird daraus durch Alkohol amorph oder in Nadeln gefällt. Ein Kalisalz konnte nicht erhalten werden, sofern durch Essigsäure aus der kalischen Lösung die Säure mit wechselndem Kaligehalt gefällt wird. *Hydurils. Natron*, $C_{16}H_4Na_2N_4O_{12} + 8HO$, scheidet sich in kleinen, glänzenden Prismen aus, wenn die Lösung der Säure in starker Natronlauge mit Essigsäure angesäuert und mit Alkohol versetzt wird. *Saurer hydurils. Kalk*, $C_{16}H_5CaN_4O_{12} + 8HO$, fällt beim Vermischen der Säure mit Chlorcalcium in kleinen, in Wasser unlöslichen Prismen nieder. *Neutraler hydurils. Kalk*, $C_{16}H_4Ca_2N_4O_{12} + 6HO$, entsteht aus der Säure und essigs. Kalk als amorpher, bald krystallinisch werden-

der Niederschlag, der bei 130° 2 HO zu verlieren scheint. Hydurilsäure.
Neutraler hydurils. Baryt, $C_{16}H_4Ba_2N_4O_{12} + 2HO$, bildet sich analog; Chlorbaryum fällt aus dem Ammoniaksalz eine krystallinische Doppelverbindung. *Saures hydurils. Zink*, $C_{16}H_5ZnN_4O_{12}$, krystallisirt aus einer Mischung der Säure mit Chlorzink in federartig gruppirten Nadeln; das *neutrale hydurils. Zink*, $C_{16}H_4Zn_2N_4O_{12} + 4HO$, entsteht als amorpher Niederschlag beim Vermischen der Säure mit überschüssiger Zinklösung. *Saures hydurils. Kupfer*, $C_{16}H_5CuN_4O_{12} + 8HO$, fällt beim Eintragen von essigs. Kupfer in überschüssige Säure oder beim Vermischen der letzteren mit Kupfervitriol in gelben Nadeln oder Prismen nieder, welche beim Erhitzen roth und wasserfrei werden. Das *neutrale Kupfersalz*, $C_{16}H_4Cu_2N_4O_{12} + 8HO$, entsteht beim Eintragen der Säure in überschüssiges essigs. Kupfer oder beim Vermischen des neutralen Ammoniak- oder Natronsalzes mit Kupfervitriol. In kalter Lösung bilden sich rothe kurze Nadeln des wasserhaltigen, in warmer ein dunkelbraunrother Niederschlag des wasserfreien Salzes. Es wird durch Salzsäure vollkommen unter Abscheidung der Säure zersetzt. Das Eisenoxydulsalz ist ein weifser, das Eisenoxydsalz ein dunkelgrüner, leicht zersetzbarer Niederschlag; das Bleisalz ist weifs, in Essigsäure unlöslich, das Silbersalz ist, unter Bildung einer neuen, mit Eisenchlorid sich blutroth färbenden Säure, sehr leicht reducirbar. *Dichlorhydurilsäure*, $C_{16}H_4Cl_2N_4O_{12} + 4HO$, entsteht beim Vermischen eines Breies von Hydurilsäure und starker Salzsäure mit kleinen Mengen von chlors. Kali, so lange noch Einwirkung stattfindet, und Auswaschen des weifsen Pulvers mit Wasser. Sie ist schwer löslich in kaltem und heifsem Wasser, sehr beständig gegen Säuren, mit Salpetersäure nur langsam in Dilitursäure übergehend, aber durch Alkalien leicht zersetzbar. Mischt man die Säure zuerst mit starker Salzsäure, dann vorsichtig mit Wasser, so bilden sich kleine rhombische Krystalle von obiger Formel. Das neutrale Kalisalz, $C_{16}H_2K_2Cl_2N_4O_{12} + 4HO$, fällt beim

Vermischen der Säure mit starker Lauge als krystallinisches Pulver nieder, welches aus warm gesättigter Lösung in kleinen sechsseitigen Tafeln krystallisirt. Es wird bei 120° noch nicht wasserfrei und färbt sich bei stärkerem Erhitzen roth. — Löst man Hydurilsäure in rauchender Salpetersäure, so krystallisirt nach einiger Zeit reines Alloxan aus; Salpetersäure von gewöhnlicher Concentration liefert aber neben diesem noch drei andere Substanzen, welche Baeyer mit den Namen *Violursäure*, *Violantin* und *Dilitursäure* bezeichnet. In der Wärme bildet sich als Endproduct nur Dilitursäure; unterbricht man die Reaction früher, so erhält man je nach der Dauer der Einwirkung ein durch Umkrystallisiren nur schwer zu trennendes Gemenge. Mit Salpetersäure von 1,2 spec. Gew. (wie auch mit salpetriger Säure) verwandelt sich die Hydurilsäure nach 1/4 bis 1/2 Stunde in ein gelbliches krystallinisches Gemenge von Violursäure, $C_8H_3N_3O_8$, mit etwas Violantin und unzersetzter Hydurilsäure. Erstere entsteht nach der Gleichung :

Violursäure.



Hydurilsäure — Violursäure — Alloxan

$$C_{16}H_6N_4O_{12} + NHO_6 = C_8H_3N_3O_8 + C_8H_2N_2O_8 + 2\,HO.$$

Zur Isolirung der Violursäure versetzt man die wässerige (auch Violantin enthaltende) Lösung mit einem geringen Ueberschuſs von Chlorbaryum und so viel Barytwasser, bis die gelbe Farbe ins Röthliche übergeht, filtrirt nach 24 Stunden den diliturs. Baryt ab, fällt aus der Lösung den Baryt mit Schwefelsäure genau aus und verdampft bei 60°, wo die Violursäure in gelblichen spitzen Octaëdern anschieſst. Dieses Verfahren beruht darauf, daſs das Violantin mit Chlorbaryum in Violursäure und diliturs. Baryt zerfällt. Zweckmäſsiger verwandelt man die Hydurilsäure mit salpetrigs. Kali in violurs. Kali nach der Gleichung :



Hydurilsäure — Violurs. Kali — Alloxan

$$C_{16}H_6N_4O_{12} + NKO_4 + 2\,NHO_4 = C_8H_2KN_3O_8 + C_8H_2N_2O_8 + 2\,HO + 2\,NO_2.$$

Man vermischt einen dünnen Brei von Hydurilsäure mit salpetrigs. Kali, bis kein Aufbrausen mehr erfolgt und erwärmt dann die rothe Masse auf dem Wasserbade, wo unter tief veilchenblauer Färbung violurs. Kali entsteht. Man fügt nun abwechselnd Essigsäure und salpetrigs. Kali zu, bis nur noch schwache Gasentwickelung erfolgt und filtrirt nach dem Erkalten die rothe Mutterlauge von den dunkelblauen Blättchen des violurs. Kali's ab. Das gewaschene Salz wird in warmer Lösung mit Chlorbaryum zersetzt und der in heifsem Wasser suspendirte rothe violurs. Baryt genau mit Schwefelsäure zerlegt. Das Filtrat liefert bei 60 bis 70° verdampft die reine Violursäure ($^2/_3$ der angewendeten Hydurilsäure). Sie krystallisirt nach Rammelsberg's Bestimmungen in rhombischen Pyramiden, deren brachydiagonale Endkante 105°30′ mifst, während die makrodiagonale 85°44′ und die Basiskante 143°48′ beträgt. Zuweilen ist damit die Form $\breve{P}\infty$ combinirt. Die aus Wasser oder Alkohol krystallisirte Säure hat die Formel $C_8H_3N_3O_8 + 2HO$. Ueber 100° verliert sie den Wassergehalt und zerfällt bei stärkerem Erhitzen unter Entwickelung von rothen Dämpfen. Sie zersetzt essigs. Salze, aber nicht Chlormetalle und bildet prachtvoll gefärbte Salze. *Violurs. Ammoniak*, $C_8H_2(NH_4)N_3O_8$, wird durch Zersetzung von essigs. Ammoniak mit der Säure erhalten und bildet wasserfreie, dunkelblaue prismatische Krystalle. *Violurs. Kali*, $C_8H_2KN_3O_8 + 4HO$, entsteht auf die oben angegebene Weise in tiefblauen Prismen oder Blättern, die in heifsem Wasser sich leicht lösen und bei 115 bis 120° wasserfrei werden. Durch Kalilauge wird die violette Lösung roth gefärbt. Behandelt man das Salz mit heifser concentrirter Salzsäure, so bilden sich grofse, verwitternde Prismen einer nach der Formel $2(C_8H_3N_3O_8 + KCl) + HCl + 12HO$ zusammengesetzten Verbindung. Sie löst sich leicht in Wasser, wenig in Alkohol, giebt mit essigs. Kali wieder violurs. Kali und verliert bei 100 bis 110° den Wasser- und Salz-

Violursäure.

Violursäure. säuregehalt. *Violurs. Natron* bildet in heifsem Wasser leicht lösliche, rothe Warzen. *Violurs. Magnesia*, $C_8H_2MgN_3O_8 + 6HO$, scheidet sich beim Vermischen der Säure mit essigs. Magnesia oder von violurs. Kali mit Bittersalz in purpurrothen rhombischen Krystallen aus, welche bei 115 bis 130° den Wassergehalt verlieren. *Violurs. Kalk* bildet ziegelrothe Krystalle. *Violurs. Baryt*, $C_8H_2BaN_3O_8 + 4HO$, ist in Wasser fast unlöslich, durch verdünnte Schwefelsäure zersetzbar und krystallisirt in schön rothen, quadratischen Tafeln mit abgestumpften Ecken. Die tief dunkelblaue Mischung von essigs. Eisenoxydul und Violursäure läfst auf Zusatz von Alkohol violurs. Eisenoxydul in grofsen sechsseitigen Tafeln von rothem Metallglanz fallen. Das Kupfersalz ist ein olivengrüner, das Silbersalz ein violetter Niederschlag. Das Bleisalz, $C_8H_2PbN_3O_8 + 4HO$, scheidet sich in kleinen, rothen Krystallen aus. Die Violursäure unterscheidet sich von den meisten anderen Derivaten der Harnsäure leicht durch die Farbe ihrer Salze. Nur die blaue Färbung mit Eisenoxydulsalzen ist der mit Alloxan entstehenden ähnlich. Die Verbindungen des Alloxantins mit Baryt und Kali sind mehr blau und weniger beständig, die löslichen purpurs. Salze werden mit Kali veilchenblau, während Violursäure damit roth wird. Gegen Natronkalk verhält sich die Violursäure wie ein Nitrokörper, sofern nicht aller Stickstoff als Ammoniak austritt; beim Erhitzen derselben entwickeln sich salpetrige Dämpfe und mit Chlorkalk erwärmt entsteht Chlorpikrin. Vermischt man eine concentrirte Lösung von Violursäure mit Brom, so scheiden sich, wahrscheinlich der Gleichung: $C_8H_3(NO_2)N_2O_6 + Br_4 = C_8H_2N_2O_6Br_2 + NO_2Br + BrH$ entsprechend, unter Entwickelung von salpetriger Säure Krystalle von Alloxanbromid ab. Danach wäre die Violursäure ein Nitrososubstitutionsproduct einer Säure $C_8H_4N_2O_6$, welche Baeyer *Barbitursäure* nennt. Hiermit in Einklang steht, dafs die Violursäure durch weitere Einwirkung von Sauerstoff nach der Gleichung $C_8H_3(NO_2)N_2O_6 +$

$O_2 = C_8H_3(NO_4)N_2O_6$, in Dilitursäure übergeht, welche letztere demnach als Nitrobarbitursäure zu betrachten ist. Wie alle Derivate des Stickoxyds sind auch die Salze der Violursäure prachtvoll gefärbt, während die der Dilitursäure nur weifs oder gelb sind. Durch reducirende Substanzen, wie Schwefelwasserstoff, wird die Violursäure in Uramil verwandelt : Violursäure.



Violursäure — Uramil

$$C_8H_3(NO_2)N_2O_6 + 4\,HS = C_8H_3(NH_2)N_2O_6 + 2\,HO + 4\,S.$$

Durch Einwirkung von concentrirter Jodwasserstoffsäure verwandelt sich die Violursäure in einen Brei von Uramil, nach der Gleichung: $C_8H_3(NO_2)N_2O_6 + 4\,HJ = C_8H_3(NH_2)N_2O_6 + 2\,HO + 4\,J$. Violursäure giebt mit schwefligs. Ammoniak in der Kälte violurs. Ammoniak, erwärmt man aber, so verschwindet die blaue Farbe unter Bildung von thionurs. Ammoniak :



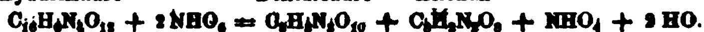
Violurs. Ammoniak — Thionurs. Ammoniak

$$C_8H_2(NH_4)N_3O_8 + NH_3,\ 2\,S_2O_4,\ 2\,HO = C_8H_3(NH_4)_2N_3S_2O_{12} + S_2O_6.$$

Diese Zersetzung steht mit der Reduction der Violursäure zu Uramil in engem Zusammenhang, sofern letzteres auch beim Kochen des thionurs. Ammoniaks mit Säuren entsteht. Beim Erwärmen von violurs. Kali mit Kalilauge verschwindet die rothe Farbe unter Bildung einer neuen, noch nicht näher untersuchten Säure, welche Baeyer *Hydroviolursäure* nennt.

Erwärmt man Hydurilsäure mit Salpetersäure von gewöhnlicher Concentration bis zum Aufhören der Gasentwickelung und bis eine Probe der Lösung durch Ammoniak nicht mehr röthlich, sondern rein weifs gefällt wird, so erstarrt die Flüssigkeit zu einem Brei von Dilitursäure, welche durch Umkrystallisiren aus heifsem Wasser rein erhalten wird. Die neben Alloxan in der Mutterlauge bleibende Säure läfst sich durch Fällen mit Ammoniak oder Eisenvitriol gewinnen. Die Reaction verläuft nach der Gleichung : Dilitursäure.

Dilitursäure. Hydurilsäure Dilitursäure Alloxan



$$C_{16}H_6N_4O_{12} + 2\,NHO_6 = C_8H_3N_3O_{10} + C_8H_2N_2O_8 + NHO_4 + 2\,HO.$$

Die Dilitursäure entsteht hierbei, wie oben angedeutet, aus vorher gebildeter Violursäure. Schlieper's Nitrohydurilsäure hält Baeyer für diliturs. Kali. Die *Dilitursäure*, $C_8H_3N_3O_{10} + 6HO$, krystallisirt in farblosen, quadratischen Prismen und Blättchen, die an der Luft verwittern und sich leicht in heifsem Wasser mit gelber Farbe, schwerer in Alkohol, nicht in Aether lösen und beim Erhitzen salpetrige Dämpfe entwickeln. Die Säure ist dreibasisch und bildet leicht saure, sehr beständige, weifse oder gelbe Salze, von welchen nur das Natronsalz leicht löslich ist. *Diliturs. Ammoniak*, $C_8H_2(NH_4)N_3O_{10}$, scheidet sich beim Vermischen der Säure mit Ammoniak oder einem Ammoniaksalz als weifser krystallinischer Niederschlag oder als concentrisch gruppirte Prismen aus. Es ist sehr schwer löslich in kaltem Wasser, wird von Säuren nicht zersetzt und löst sich in verdünnter Kalilauge unter Ammoniakentwickelung zu einer tiefgelben Flüssigkeit. *Saures diliturs. Kali*, $C_8H_2KN_3O_{10}$, bildet sich analog wie das Ammoniaksalz, ist in kaltem Wasser unlöslich und selbst in heifsem schwerlöslich. *Zweibasisch-diliturs. Kali*, $C_8HK_2N_3O_{10}$ (schon von Schlieper untersucht), wird aus der gelben heifsen Lösung der Säure oder des Ammoniaksalzes durch Alkohol in kugelig gruppirten gelben Nadeln gefällt. Durch Wasser wird es theilweise in saures Salz zersetzt; beim Benetzen mit concentrirter Schwefelsäure verpufft es, ebenso beim Erhitzen, indem sich ohne Abscheidung von Kohle cyans. Kali und Kohlensäure erzeugt. *Diliturs. Natron*, $C_8H_2NaN_3O_{10} + 4\,HO$, krystallisirt aus einer heifsen und concentrirten Mischung der Säure mit essigs. Natron in farblosen, seideglänzenden Nadeln. Es bildet sich auch beim Kochen von diliturs. Baryt mit schwefels. Natron. *Diliturs. Kalk*, $C_8H_2CaN_3O_{10} + 4\,HO$, fällt beim Vermischen der Säure mit essigs. Kalk in feinen weifsen Nadeln heraus, welche bei 140° noch die Hälfte des Krystallwassers zurückhalten.

Diliturs. Baryt bildet feine Nadeln, welche nicht durch Schwefelsäure, wohl aber durch schwefels. Salze zersetzt werden. Ein Doppelsalz von der Formel $C_8H_2BaN_3O_{10}$ + BaCl + 2HO bildet sich bei Vermischen einer heifsen Lösung der Säure mit Chlorbaryum in gypsähnlichen Zwillingskrystallen, welche bei 140° kein Wasser verlieren. *Diliturs. Eisenoxydul*, $C_8H_2FeN_3O_{10}$ + 2HO, entsteht als grünlichweifser Niederschlag beim Vermischen der Säure mit Eisenvitriol. Das Salz läfst sich wegen seiner Schwerlöslichkeit zur Abscheidung der Dilitursäure aus ihrer Mutterlauge benutzen; es verwandelt sich mit Chlorbaryum erwärmt in das vorstehend erwähnte Doppelsalz, aus welchem durch Zersetzung mit schwefels. Salzen die anderen diliturs. Salze erhalten werden können. *Diliturs. Eisenoxyd*, $C_{24}H_6Fe_2N_9O_{30}$ + 18HO oder $C_8H_2feN_3O_{10}$ + 6HO, fällt aus einer Mischung der Säure mit Eisenchlorid in hellgelben, auch in heifsem Wasser schwer löslichen Warzen nieder. Es wird bei 110 bis 120° wasserfrei, ziegelroth und explodirt bei stärkerem Erhitzen. *Diliturs. Kupfer*, $C_8H_2CuN_3O_{10}$ + 6HO, ist ein krystallinischer, grünlichweifser, das *Bleisalz* ein gelblichweifser Niederschlag. Ein *saures Silbersalz*, $C_8H_2AgN_3O_{10}$ + 2HO, krystallisirt aus einer warmen Mischung von essigs. oder salpeters. Silber mit überschüssiger Dilitursäure in farblosen Nadeln oder Prismen, ist schwerlöslich in kaltem Wasser und explodirt beim Erhitzen. Das *dreibasische Silbersalz*, $C_8Ag_3N_3O_{10}$, scheidet sich beim Vermischen der Säure mit einem Ueberschufs von essigs. Silber als citronengelber, beim Erhitzen ebenfalls explodirender Niederschlag ab. Die Dilitursäure ist erkennbar an der intensiv gelben Farbe ihrer Lösung in Wasser und Kalilauge, sowie an dem weifsen Niederschlag durch Ammoniaksalze und Eisenvitriol und dem citronengelben durch essigs. Silber. Ihre Metamorphosen sind denen der Violursäure ganz ähnlich. Sie liefert mit Chlorkalk Chlorpikrin, mit Brom Alloxanbromid, mit Jodwasserstoff Uramil und beim Erhitzen mit Glycerin wird

Dilitursäure.

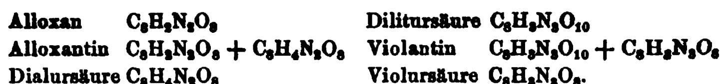
unter Gasentwickelung ein Theil selbst zu Violursäure reducirt; durch Einwirkung von Cyankalium entsteht, neben Blutlaugensalz, ein Gemenge von dilitursäure. und violurs. Kali.

Violantin. Aus einer heifsen concentrirten Mischung von Dilitursäure und Violursäure krystallisirt, neben diesen, eine von Baeyer *Violantin* genannte Verbindung beider Säuren:



Violursäure		Dilitursäure		Violantin
$C_8H_3N_3O_8$	+	$C_8H_3N_3O_{10}$	=	$C_{16}H_6N_6O_{18}$.

Die Beziehungen des Violantins und der Säuren, aus welchen es entsteht, zur Alloxangruppe ergeben sich am Besten aus nachstehender Zusammenstellung:



Alloxan	$C_8H_2N_2O_8$	Dilitursäure	$C_8H_3N_3O_{10}$
Alloxantin	$C_8H_2N_2O_8 + C_8H_4N_2O_8$	Violantin	$C_8H_3N_3O_{10} + C_8H_3N_3O_8$
Dialursäure	$C_8H_4N_2O_8$	Violursäure	$C_8H_3N_3O_8$.

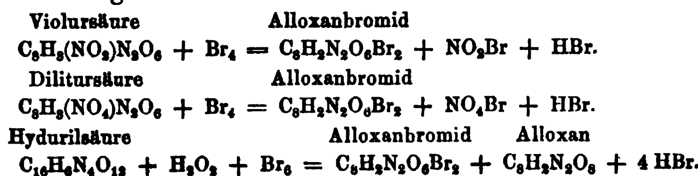
So wie das Alloxan durch Reduction zuerst in Alloxantin, dann in Dialursäure und letztere umgekehrt durch Oxydation in Alloxantin und Alloxan übergeht, so bildet sich Violantin immer, wenn Dilitursäure und Violursäure zusammenkommen, also bei Oxydation der letzteren wie Reduction der ersteren. Behandelt man Hydurilsäure mit Salpetersäure, so bildet sich aus einem Theil der zuerst entstandenen Violursäure Dilitursäure und durch Vereinigung beider Violantin; ebenso bildet sich dieses beim Erhitzen von Dilitursäure in Glycerin, sofern durch Reduction Violursäure auftritt; durch weitere Oxydation wird das Violantin ganz in Dilitursäure übergeführt. Das Violantin ist weniger beständig als das Alloxantin, sofern es schon beim Umkrystallisiren aus Wasser theilweise in seine Bestandtheile zerfällt; auch gegen Basen verhält es sich dem Alloxantin analog, indem es damit violurs. und diliturs. Salze bildet. Zur Darstellung des Violantins erwärmt man einen Brei von 5 Grm. Hydurilsäure und 5 CC. Wasser mit 7,5 CC. Salpetersäure von 1,2 spec. Gew. durch Eintauchen in kochendes Wasser, bis an den Rändern eine

Violantin.

gelbe Färbung auftritt, hebt dann, noch vor dem Eintreten der starken Gasentwickelung, das Gefäfs aus dem Wasser und giefst den Inhalt nach dem ersten heftigen Aufbrausen in eine kalt gehaltene flache Schale, wo nach 1/4 Stunde das mit absolutem Alkohol zu waschende Violantin krystallisirt. Es ist ein gelblichweifses, körnig-krystallinisches, aus unregelmäfsig zusammengewachsenen Spiefsen bestehendes Pulver, welches von den glänzenden Octaëdern der Violursäure und den Blättern der Dilitursäure leicht unterschieden werden kann. Aus concentrirter Essigsäure, oder aus mit 1 Vol. Wasser verdünntem Alkohol läfst es sich, jedoch nicht ohne Verlust, umkrystallisiren. In Aether ist es unlöslich. Bei 120° wird es zersetzt. Mit Salzen zerfällt es in der Regel in die beiden Säuren; vermischt man die Lösung mit dem Salz einer starken Säure, so scheidet sich nur diliturs. Salz ab; mit essigs. Salzen entstehen dagegen violurs. und diliturs. Salze, von welchen entweder nur letzteres oder beide gleichzeitig herauskrystallisiren. Die Analyse des Violantins führte zur Formel $C_{16}H_6N_6O_{18} + 8HO$; der Wassergehalt entweicht bei 110°. Gegen alle Reagentien verhält es sich wie eine Verbindung von Violur- und Dilitursäure. Durch Chlorbaryum wird aus der Lösung diliturs. Baryt gefällt, während Violursäure gelöst bleibt und umgekehrt verwandelt Schwefelwasserstoff die Violursäure in das unlösliche Uramil, während reine Dilitursäure in Lösung bleibt. Durch Jodwasserstoff werden beide Säuren zu Uramil reducirt.

Alloxanbromid.

Das *Alloxanbromid* $C_8H_2N_2O_6Br_2$, entsteht (wie schon oben erwähnt) durch Einwirkung von Brom auf Violur- und Dilitursäure, wie auch auf Hydurilsäure, nach den Gleichungen :



Violursäure — Alloxanbromid

$$C_8H_3(NO_2)N_2O_6 + Br_4 = C_8H_2N_2O_6Br_2 + NO_2Br + HBr.$$

Dilitursäure — Alloxanbromid

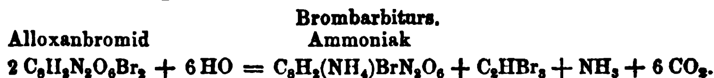
$$C_8H_3(NO_4)N_2O_6 + Br_4 = C_8H_2N_2O_6Br_2 + NO_4Br + HBr.$$

Hydurilsäure — Alloxanbromid — Alloxan

$$C_{16}H_6N_4O_{12} + H_2O_2 + Br_6 = C_8H_2N_2O_6Br_2 + C_8H_2N_2O_8 + 4\,HBr.$$

Alloxanbromid.

Zu seiner Darstellung rührt man Hydurilsäure mit Salpetersäure zu einem Brei an, fügt Brom zu, so lange dieses noch aufgenommen wird und erwärmt bis zur Lösung, wo nach der Entwickelung von salpetriger Säure das Alloxanbromid (etwa 80 pC. der angewendeten Säure) anschiefst. Es krystallisirt in Prismen oder quadratischen Blättern, löst sich leicht in Wasser, Alkohol und Aether und zersetzt sich beim Kochen der wässerigen Lösung unter Bildung von Alloxan. Aus Salpetersäure läfst es sich ohne Veränderung umkrystallisiren. Vermischt man die ammoniakalische Lösung mit Alkohol, so scheidet sich ein Salz aus; beim Erhitzen findet Zersetzung statt, indem Bromoform entweicht, während das Ammoniaksalz einer neuen Säure, der *Brombarbitursäure*, als krystallinisches Pulver niederfällt. Baeyer erklärt den Vorgang vorläufig durch die Gleichung :

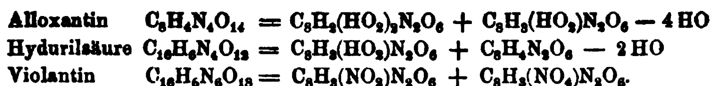


Alloxanbromid — Brombarbiturs. Ammoniak

$$2\,C_8H_2N_2O_6Br_2 + 6\,HO = C_8H_2(NH_4)BrN_2O_6 + C_2HBr_3 + NH_3 + 6\,CO_2.$$

Dieselbe Säure scheint auch, neben Bromcyan, durch Einwirkung von Blausäure auf Alloxanbromid zu entstehen. Baeyer stellt, von der noch unbekannten Barbitursäure ausgehend, für die wichtigsten Harnsäurederivate der Alloxangruppe die nachstehenden Formeln auf und entwickelt, wie sich daraus eine Reihe von Metamorphosen derselben leicht erklären lassen.

Barbitursäure	$C_8H_4N_2O_6$		
Brombarbitursäure (Bromür d. Dialursäure)	$C_8H_3BrN_2O_6$		
Bibrombarbitursäure (Alloxanbromid)	$C_8H_2Br_2N_2O_6$		
Dialursäure	$C_8H_4N_2O_8$	=	$C_8H_3(HO_2)N_2O_6$
Alloxan (wasserhalt.)	$C_8H_4N_2O_{10}$	=	$C_8H_2(HO_2)_2N_2O_6$
Violursäure	$C_8H_3N_3O_8$	=	$C_8H_3(NO_2)N_2O_6$
Dilitursäure	$C_8H_3N_3O_{10}$	=	$C_8H_3(NO_4)N_2O_6$
Uramil	$C_8H_5N_3O_6$	=	$C_8H_3(NH_2)N_2O_6$
Pseudoharnsäure	$C_{10}H_6N_4O_8$	=	$C_8H_3(NH_2, C_2NHO_2)N_2O_6$
Harnsäure	$C_{10}H_4N_4O_6$	=	$C_8H_3(NC_2NH)N_2O_6$



Alloxantin $C_8H_4N_4O_{14} = C_8H_2(HO_2)_2N_2O_6 + C_8H_3(HO_2)N_2O_6 - 4\,HO$
Hydurilsäure $C_{16}H_6N_4O_{12} = C_8H_3(HO_2)N_2O_6 + C_8H_4N_2O_6 - 2\,HO$
Violantin $C_{16}H_6N_6O_{18} = C_8H_3(NO_2)N_2O_6 + C_8H_3(NO_4)N_2O_6$.

J. A. Barral (1) erinnert in einer Notiz über „die Statik organisirter Wesen" an früher (2) von Ihm angestellte (im Wesentlichen mit den Resultaten Reiset's und auch Boussingault's übereinstimmende) Versuche über das Verhältniſs des in der Nahrung eingeführten und des ausgeathmeten Stickstoffs, sowie über die Anwesenheit der Salpetersäure im Regenwasser (3) und deren Bedeutung für die Landwirthschaft. Er nimmt als sehr wahrscheinlich an, daſs die Nitrification des Stickstoffs der Atmosphäre in der gehörig aufgelockerten Dammerde der Weg sei, durch welchen der von den Thieren ausgeathmete Stickstoff dem Boden wieder zugeführt werde. Neuerdings von Ihm angestellte Beobachtungen, wonach mehrere Pflanzen (Lupinen, Gerste und Kresse) bei der Vegetation in confinirter, nur Sauerstoff und Kohlensäure enthaltender Luft Stickstoff ausscheiden, lieſsen indessen den Schluſs zu, daſs auch die Pflanzen dieses Element wieder an die Atmosphäre zurückgeben. Thierchemie. Statik organisirter Wesen.

M. Pettenkofer und C. Voit (4) haben im weiteren Verfolg ihrer Untersuchungen (5) über die Producte der Respiration nachgewiesen, daſs bei einem mit reinem Fleisch (1500 Grm. täglich) gefütterten Hunde sich eine fast vollständige Bilanz im Gewicht der aufgenommenen und der ausgeschiedenen Stoffe herstellt. Bei einer sorgfältigen Respiration.

(1) Compt. rend. LVI, 765; Instit. 1863, 181. — (2) Jahresber. f. 1849, 521. — (3) Jahresber. f. 1852, 750; f. 1853, 707. — (4) Ann. Ch. Pharm., Suppl. II, 361. — (5) Jahresber. f. 1862, 523. Diese Untersuchungen, sowie die Beschreibung des Respirationsapparates, finden sich auch Chem. Centr. 1863, 881.

Respiration. Bestimmung aller Elemente der Nahrung und des aus der Luft aufgenommenen Sauerstoffs (Einnahme), sowie der aller Ausscheidungen durch Perspiration, im Harn und Koth (Ausgabe) wurden nachstehende, für den Stoffwechsel innerhalb 24 Stunden gültige Werthe (in Grm.) erhalten :

	C	H	N	O	Salze	Summe	Diff.
Einnahme	187,8	152,5	51,0	1566,4	19,5	1977,2	34,6
Ausgabe	184,0	157,3	51,1	1599,7	19,7	2011,8	

Die kaum ein Procent des Gesammtgewichts der Einnahme und Ausgabe betragende und hauptsächlich den Wasserstoff und Sauerstoff treffende Differenz erklären Pettenkofer und Voit durch eine (auch aus den Versuchen sich ergebende, aber nicht in Rechnung gebrachte) Verminderung des ursprünglichen Wassergehaltes des Thiers sowie durch Fehlerquellen des Versuchs selbst. Sie betrachten es als einen Beweis für die Richtigkeit der Methode, den während eines Respirationsversuches in den Kreislauf eintretenden Sauerstoff zu bestimmen, dafs die gefundene Menge des aufgenommenen Sauerstoffs (477) sehr nahe übereinstimmt mit der Differenz (478,5) des Sauerstoffgehalts des Fleisches und der Gesammtausgabe an diesem Elemente und ebenso läfst sich die Uebereinstimmung in der Bilanz zwischen Einnahme und Ausgabe auch als Beleg betrachten, dafs der atmosphärische Stickstoff am Stoffwechsel keinen Antheil nimmt und dafs sich aus den stickstoffhaltigen Bestandtheilen der Nahrung und des Körpers kein freies Stickstoffgas entwickelt.

C. Voit (1) hat einen weiteren Beweis für die Annahme beigebracht, dafs bei der Ernährung aller Stickstoff der im Körper zersetzten Stoffe durch Harn und Koth aus demselben entfernt wird (2). Eine Taube, welche während 124 Tagen mit einer 149,4 Grm. Stickstoff enthaltenden

(1) Ann. Ch. Pharm., Suppl. II, 238; im Ausz. Chem. Centr. 1863, 873; Schmidt's Jahrb. der ges. Medic. CXIX, 275; Instit. 1863, 192; Bull. soc. chim. V, 528. — (2) Vgl. Jahresber. f. 1862, 523.

Menge Erbsen (bei 100° getrocknet 3132,4 Grm.) gefüttert wurde, producirte 976 Grm. (bei 100° getrocknet) Harn und Koth, welche 145,9 Grm. Stickstoff (also nur 2,3 pC. weniger als die Nahrung) enthielten. Die Taube hatte während dieser Zeit 70 Grm. an Gewicht zugenommen und diese Zunahme entspricht, in der sehr wahrscheinlichen Voraussetzung, dafs sie aus eiweifsartiger, dem Fleisch ähnlich zusammengesetzter Materie bestand, 2,4 Grm. Stickstoff. Im Harn, Koth und Fleischansatz wurden demnach 148,3 Grm. Stickstoff wiedergefunden, gegenüber 149,4 Grm. in der Erbsennahrung. Die Asche der Erbsen betrug 94,6 Grm., die der Excremente 94,7 Grm. Respiration.

Zabelin (1) hat durch Versuche an einem Hunde (bei welchem die ausgeschiedene Harnstoffmenge nahezu im Gleichgewicht mit dem Stickstoff der Nahrung stand) nachgewiesen, dafs die der Nahrung zugemischte Harnsäure eine Vermehrung des Harnstoffs bedingt, in der Art, dafs diese Zunahme einer fast vollständigen Verwandlung der Harnsäure in Harnstoff entspricht. Dieses Resultat steht in Einklang mit den früheren Angaben von Wöhler, Frerichs und Neubauer.

J. Reiset (2) hat die früher gemeinschaftlich mit Regnault ausgeführten Untersuchungen (3) über den Respirationsprocefs der Thiere und im Wesentlichen nach demselben Verfahren fortgesetzt. Die Thiere (Kälber, Schafe, Schweine, grofse Vögel) wurden längere Zeit in einen abgeschlossenen Raum gebracht, welchem Sauerstoff in dem Mafse zugeführt werden konnte, als er durch die Respiration verbraucht wurde, während alkalische Lösungen die gebildete Kohlensäure eben so regelmäfsig absorbirten,

(1) Ann. Ch. Pharm., Suppl. II, 326; Bull. soc. chim. VI, 393. — (2) Im Ausz. Compt. rend. LVI, 740; Instit. 1863, 194; Chem. Centr. 1863, 891; Schmidt's Jahrb. der ges. Med. CXIX, 273; ausführl. (mit Abbildung der Apparate) Ann. ch. phys. [3] LXIX, 129. — (3) Jahresber. f. 1849, 514.

Respiration. so dafs zu Ende des Versuchs der verbrauchte Sauerstoff und die erzeugte Kohlensäure genau bekannt waren. Es wurden beispielsweise bei verschiedenen Thieren folgende Zahlen erhalten :

	Schaf	Kalb	Schwein	2 Truthähne
Verbrauchter Sauerstoff .	460,065 Grm.	433,559 Grm.	712,015 Grm.	116,025 Grm.
Erzeugte Kohlensäure .	628,900 „	513,453 „	806,416 „	177,915 „
Ausgeathmeter Stickstoff	3,200 „	3,576 „	0,930 „	1,419 „
Ausgeathmetes Sumpfgas	18,789 Lit.	14,526 Lit.	—	—
„ Wasserstoffgas . . .	—	—	8,476 Lit.	—
Verbrannter Kohlenstoff in 1 Stunde	12,080 Grm.	10,668 Grm.	16,308 Grm.	2,641 „
Verhältnifs des ausgeathmeten N zum verbrauchten O	0,0069 „	0,0081 „	0,0013 „	0,0085 „
In der Kohlensäure verschwundener O . . .	99,40 } „	86,13 } „	82,37 } „	77,71 } „
Anders verbrauchter O .	0,60	13,87	17,63	22,29
Dauer des Versuchs . .	14 St. 12 M.	13 St. 8 M.	13 St. 29 M.	18 St. 22 M.

Es ergiebt sich hieraus, dafs bei dem Schaf fast die ganze Menge des verschwundenen Sauerstoffs in der Kohlensäure sich wiederfindet; bei den anderen Thieren wird mehr Sauerstoff in anderer Weise verbraucht. Bei allen findet sich unter den Respirationsproducten Stickstoff und eine beträchtliche Quantität Sumpfgas, welches letztere nur bei dem Schwein fehlt (oder in geringerer Menge entsteht) aber durch Wasserstoff ersetzt ist. Reiset nimmt an, das (bei den Wiederkäuern ganz allgemeine) Auftreten des Sumpfgases stehe im Zusammenhang mit dem Verdauungsprocefs; bei Thieren welche durch Gasentwickelung (Meteorisation) krankhaft aufgebläht werden, finde sich dasselbe in noch beträchtlicherer Menge. Er berechnet, als für die Landwirthschaft wichtiges und die Nothwendigkeit einer guten Ventilation darlegendes Resultat seiner Versuche, dafs in einem 133,5 Cub.-Met. Luft fassenden gut verschlossenen Stall mit 50 Schafen die Luft nach 1 Stunde und 12 Minuten schon 1 pC., nach 12 Stunden 10 pC. Kohlensäure enthalte; nach 25 Stunden würde

aller Sauerstoff in Kohlensäure verwandelt sein und die Luft dann $^{2}/_{1000}$ ausgeathmeten Stickstoff und $^{12}/_{1000}$ Sumpfgas enthalten.

Nach E. Mulder (1) giebt eine in ausgeathmeter Luft brennende Wasserstoffflamme das Spectrum des Natriums nicht, auch wenn die Luft vor dem Einathmen dasselbe sehr intensiv zeigt. Die Lungen wirken demnach wie Filtra für das in der Luft enthaltene Chlornatrium.

Gase des Bluts.

Schönbein (2) hat, von der Ansicht ausgehend, daſs der neutrale Sauerstoff bei seiner oxydirenden Wirkung auf die Blutbestandtheile wie bei vielen anderen Oxydationsprocessen polarisirt werde, das Verhalten des Blutes gegen Sauerstoff untersucht, ohne jedoch die Bildung von Ozon oder von Wasserstoffsuperoxyd wahrnehmen zu können. Er schreibt dieſs der Schnelligkeit zu, mit welcher organische Körper das Ozon aufnehmen oder das Wasserstoffsuperoxyd zersetzen. Die Fähigkeit das Wasserstoffsuperoxyd zu zerlegen kommt nicht dem Eiweiſs, wohl aber in hohem Grade den Blutkörperchen zu, welche dabei entfärbt und zerstört werden. Bei der Einwirkung von Wasserstoffsuperoxyd auf defibrinirtes Blut scheidet sich allmälig eine weiſse flockige Substanz ab, welche ihrerseits wie geronnener Faserstoff auf Wasserstoffsuperoxyd eine gewisse Zeit lang noch merklich zersetzend einwirkt. Nach Schönbein's Annahme entsteht in dem Blute während der Respiration fortwährend Wasserstoffsuperoxyd; dasselbe wird, wie durch Platinschwarz, durch die Blutkörperchen in der Art zersetzt, daſs der ursprünglich als positiver Sauerstoff (Antozon) darin enthaltene Sauerstoff als Ozon abgeschieden wird, welches letztere die Blutkörperchen oxydirt und in ein anderes Albuminat (Faserstoff ?) überführt (vgl. auch S. 577).

(1) Scheik. Onderz. III. deel, tweede stuk, Onderz. 168. — (2) J. pr. Chem. LXXXIX, 22; im Ausz. Bull. soc. chim. V, 548.

Gase des Bluts.

Gorup-Besanez (1) hat auf die grofse Analogie der von Ihm beobachteten, durch Ozon bewirkten Oxydationserscheinungen (vgl. S. 141) mit den im Thierkörper stattfindenden aufmerksam gemacht. Den Sauerstoffgehalt des Blutes ganz oder theilweise in einem ähnlichen activen Zustand wie im Ozon voraussetzend, findet Er insbesondere in dem Verhalten der alkalischen Lösung der Gallensäuren gegen Ozon die Erklärung für deren vollständiges Verschwinden im Kreislauf, und in dem Verhalten der Fette bei Gegenwart von kohlensaurem Alkali die Erklärung für den Vorgang bei ihrer Verseifung im Blute. — Bezüglich der weiteren Entwickelung Seiner Ansichten verweisen wir auf die Abhandlung.

F. Nawrocki (2) hat das von Cl. Bernard (3) zur Bestimmung des Sauerstoffgehalts des Bluts angegebene, auf der Verdrängung des Sauerstoffs durch Kohlenoxyd beruhende Verfahren bezüglich seiner Genauigkeit geprüft. Er fand vorerst, dafs das Kohlenoxyd durch Stickoxydul (welches nach Versuchen von Th. Jürgensen sich in luftfreiem Blut in denselben Verhältnissen wie im Wasser löst) oder durch eine Mischung von Stickoxydul und Sauerstoff nicht aus dem Blute verdrängt wird. In mehreren Versuchsreihen, bei welchen in demselben, der Carotis eines Hundes entnommenen Blut der Sauerstoff einerseits mittelst der Ludwig'schen Gaspumpe, nach einem von Setschenow (4) beschriebenen Verfahren, andererseits durch Schütteln mit Kohlenoxyd und nachherige Analyse des verdrängten Gases bestimmt wurde, ergab sich für 100 Vol. Blut nachstehende Zusammensetzung der daraus erhaltenen Gase :

(1) Ann. Ch. Pharm. CXXV, 207; Chem. Centr. 1863, 478. — (2) Zeitschr. anal. Chem. II, 117 (mit Zeichnung des Apparats); im Ausz. Chem. Centr. 1864, 281. — (3) Jahresber. f. 1858, 559. — (4) In der im Jahresber. f. 1859, 617 citirten Abhandl.

	Im vom Blut entfernten Kohlenoxyd			Im normalen Blut			Im mit Kohlenoxyd behandelten Blut *)		
	I.	II.	III.	I.	II.	III.	I.	II.	III.
Kohlensäure . .	3,0	1,29	3,11	26,4	21,17	25,66	28,9	24,81	26,16
Geb. Kohlensäure †)	—	—	—	—	—	3,76	—	—	4,82
Sauerstoff . . .	8,1	6,92	14,20	8,1	7,45	15,82	0,6	—	0,35
Stickstoff . . .	1,5	1,13	2,83	1,2	1,33	1,53	0,9	2,15	1,96
	12,6	9,34	20,14	35,7	29,95	46,77	30,4	26,96	33,29

*) Im Vacuum entwickelte Gase. — †) Mittelst Weinsäure in der Wärme entwickelt.

Gase des Bluts.

Nawrocki nimmt hiernach an, daſs beide Methoden für den Sauerstoff des Blutes übereinstimmende Werthe liefern. Es ist ferner aus vorstehenden Zahlen ersichtlich, daſs, wie schon Bernard beobachtete, das Kohlenoxyd etwas Kohlensäure aufnimmt und daſs nichts desto weniger das mit Kohlenoxyd behandelte Blut im Vacuum mehr Kohlensäure abgiebt, als das normale Blut. Nawrocki überzeugte sich durch mehrere Analysen, daſs die Gase des frischen mit Luft geschüttelten Rinds- oder Kalbsbluts nur wenig von den Gasen des ohne Luftzutritt gewonnenen arteriellen Hundebluts bezüglich der Zusammensetzung differiren, ferner daſs die drei verschiedenen Gase des Bluts mit sehr verschiedener Leichtigkeit (Sauerstoff und Stickstoff viel leichter als Kohlensäure) aus demselben entweichen und daſs das Blut auch auſserhalb des Organismus auf Kosten des absorbirten Sauerstoffs noch fortfährt Kohlensäure zu erzeugen.

Gase des Hydropneumathorax.

Ch. Leconte und Demarquay (1) haben im Anschluſs an frühere Untersuchungen über die Gase im Zellgewebe des Menschen (2) auch die Zusammensetzung eines Gases untersucht, welches dem Hydropneumathorax eines an der Lunge leidenden Mannes vor und nach der Operation (Thoracentese) entnommen war. Die Analyse ergab in 100 Vol. :

(1) Compt. rend. LVI, 225; Schmidt's Jahrb. der ges. Medic. CXIX, 276. — (2) Jahresber. f. 1862, 226.

Gase des Hydropneumathorax.

	Sauerstoff	Kohlensäure	Stickstoff
Vor der Operation	0,91	10,55	88,54
Nach der Operation	18,86	1,88	79,26.

Eine Anzahl anderer Analysen ergab ähnliche Verhältnisse, in der Art, dafs die aus dem Hydropneumathorax zuerst aufgefangene Luft weniger als 1 pC. Sauerstoff und 10 bis 11 pC. Kohlensäure enthielt; die nachfolgenden Proben näherten sich (in Folge der directen Communication mit der äufseren Luft) in der Zusammensetzung mehr und mehr der letzteren, wie diefs auch aus den vorstehenden Zahlen ersichtlich ist. Sofern auf 100 Vol. Sauerstoff im Gas aus arteriellem Blut 9,1 Vol. Kohlensäure, im Gas aus venösem Blut 25 Vol., im Gas des Emphysems 83,3 Vol., und im Gas des Hydropneumathorax 1554,0 Vol. Kohlensäure sich berechnen, nehmen Leconte und Demarquay an, dafs die Luft in den gesunden Geweben eine tiefere Veränderung erleide als im venösen und selbst im arteriellen Blut; im Hydropneumathorax (wo die Luft mit einer pathologischen Flüssigkeit in Berührung war) könne diese Aenderung eine Stufe erreichen, bei welcher der Kohlensäuregehalt das 15fache des Sauerstoffs betrage.

Gase der Schwimmblase.

A. Moreau (1) hat an verschiedenen Fischen (*Perca fluvialis*, *Cyprinus Tinca*, *Muraena Conger*, *Sparus aurata* und *Labrus variegatus*) Untersuchungen über die Zusammensetzung der in der Schwimmblase enthaltenen Luft angestellt. Als Resultat dieser Versuche hebt Er hervor, dafs der Sauerstoffgehalt der Luft der Schwimmblase bei Asphyxie (wenn der Fisch sich in einem ganz mit Wasser gefüllten und unter Wasser umgestülpten Gefäfs befindet) nach und nach abnimmt und mit dem Tode des Thieres selbst ganz verschwindet. Bei Fischen mit offener wie mit geschlossener Schwimmblase erneuert sich die Luft und zwar um so rascher, je lebenskräftiger das Thier ist. Die

(1) Compt. rend. LVII, 37, 816; Instit. 1863, 366.

erneute (direct nicht der Atmosphäre entzogene) Luft ist sauerstoffreicher als die für gewöhnlich in der Schwimmblase enthaltene oder selbst als die im Wasser aufgelöste Luft. — Moreau (1) fand ferner, dafs der Sauerstoffgehalt der Luft der Schwimmblase auch von dem Gesundheitszustand des Thieres abhängig ist. Die bei einem dem Genus *Labrus* angehörenden Fisch durch Punction der Schwimmblase entnommene Luft enthielt nach der ersten Operation 16, nach der zweiten 41, nach der dritten 51, nach der vierten 71 und nach der fünften 75 pC. Sauerstoff. Nach der Tödtung des hinfällig gewordenen Thiers fand sich in der Schwimmblase eine in der Wärme wie durch Salpetersäure gerinnende Flüssigkeit, während die innere Fläche des Organs mit pseudomembranösen Bildungen sich bedeckt hatte.

Nach Beobachtungen von Al. Donné (2) erleiden frische Hühnereier, wenn sie mit völlig unverletzter Schale bei 10 bis 36° längere Zeit der Luft ausgesetzt werden, keine weitere Veränderung, als dafs sie durch Austrocknen leichter werden und dafs der lufthaltige Hohlraum gröfser wird. (Nach einer Analyse von Béchamp hat die im normalen Ei vorhandene Luft sehr nahe die Zusammensetzung der atmosphärischen Luft.) War aber, durch einen Stofs z. B., die innere zellige Structur der Eiweifskörper zerstört, in der Art, dafs sich Eiweifs und Eigelb mischen, so tritt auch bei unverletzter oder mit Collodium überzogener Schale, je nach der Temperatur in kürzerer oder längerer Zeit, mindestens innerhalb eines Monats putride Zersetzung ein, bei welcher jedoch das Auftreten von mikroscopischen Thieren oder Pflanzen durchaus nicht wahrgenommen werden kann. Setzt man die Eier mit geöffneter Spitze unter den angegebenen Bedingungen der

Veränderung der Hühnereier.

(1) Compt. rend. LVIII, 219; Bull. soc. chim. VI, 64; Chem. Centr. 1864, 624. — (2) Compt. rend. LVII, 448; Instit. 1863, 209.

Luft aus, so zeigen sich nach 8 Tagen auf dem Häutchen sammtartige weifse Flecken mit grünen Punkten, welche aus Penicilliumfäden bestehen und dann erst tritt, in Begleitung zahlloser mikroscopischer Thierchen, die Fäulnifs der Eisubstanz ein.

Assimilation isomorpher Substanzen.

Z. Roussin (1) hat die Versuche ausführlich beschrieben, welche Ihn zu den schon im Jahresber. f. 1859, 640 mitgetheilten Resultaten bezüglich der Assimilation isomorpher Substanzen bei Hühnern geführt haben. Er fand weiter, dafs die Jungen eines Kaninchens, welches in der Nahrung etwas arsens. Kalk erhielt, in dem Knochenskelett (aber nicht in dem Muskelgewebe) merkliche Mengen von Arsenik enthielten und dafs eine in den Organismus eingeführte Arsenikverbindung auch in dem Harn als arsens. Ammoniakmagnesia austritt.

Blut. (Hämin-krystalle.)

A. Rollet (2) hat Versuche über die Darstellung der Teichmann'schen Blut- oder Hämin-Krystalle angestellt. Er fand, dafs die Abscheidung derselben am leichtesten stattfindet, wenn man das eingetrocknete und mit Eisessig angerührte Blut etwa eine Stunde auf 60 bis 70° erwärmt und nach dem Digeriren mit viel Wasser das sich bildende schwarze, bläulich schillernde Sediment durch Decantiren auswascht. Auch durch Zerreiben des in der Kälte getrockneten Bluts mit gepulverter Oxalsäure (oder Weinsäure) und Alkohol, oder mit schwefelsäurehaltigem Alkohol bilden sich bei 60 bis 70° die nämlichen Krystalle. Am reinsten (frei von beigemengten farblosen Schollen) erhält man sie indessen bei Anwendung der nach Wittich (3) durch Vermischen von defibrinirtem Blut mit concentrirtem kohlens. Kali, Verdampfen des Filtrats bei 40° und Behandeln des Rückstands mit absolutem Alkohol bereiteten Hämatinlösung. Man versetzt dieselbe vorsich-

(1) J. pharm. [3] XLIII, 102. — (2) Wien. Acad. Ber. XLVIII (2. Abth.), 223; Chem. Centr. 1864, 264. — (3) Jahresber. f. 1854, 692.

tig mit einer alkoholischen Lösung von Weinsäure bis zur ganz schwach sauren Reaction, filtrirt und verdampft das Filtrat bei 65° auf etwa $^1/_{10}$ des ursprünglichen Volums. Die beim Erkalten ausgeschiedenen Farbstoffkrystalle werden auf Fliefspapier getrocknet und durch Auskochen mit Wasser vollständig gereinigt. Sie erscheinen in Masse schwarz mit blaugrauem metallischem Schiller, unter dem Mikroscop erkennt man flache Stäbchen oder Tafeln mit rhombischen oder sechsseitigen Begrenzungselementen. Sie sind doppeltbrechend, zersetzen sich noch nicht bei 160° und lösen sich leicht in säure- oder ammoniakhaltigem Alkohol, auch in ätzenden Alkalien, aber nicht in Salzsäure. Durch Zerreiben mit trockenem kohlens. Kali und Digeriren mit Alkohol entsteht eine Lösung, die in ihrem Verhalten mit dem Wittich'schen Hämatin übereinstimmt; sie ist dichromatisch, in dünnen Schichten bouteillengrün, in dicken granatroth; die Lösungen in säurehaltigem Alkohol sind rothbraun. Die aus Schweineblut bereiteten, bei 130° getrockneten Krystalle hinterliefsen in zwei Versuchen 10,49 bis 10,41 pC. reines Eisenoxyd, entsprechend 7,34 bis 7,28 pC. Metall. — Pasteur (1) hat gelegentlich Seiner Untersuchungen über Verwesung die Beobachtung gemacht, dafs, wenn bei der Aufbewahrung frischen Blutes die Fäulnifs in der früher angegebenen Weise (2) verhindert wird, die Blutkörperchen allmälig vollständig verschwinden, und dann sowohl das dunkelgefärbte Serum, als das ausgeschiedene Fibrin von gut ausgebildeten nadelförmigen, rothen oder braunen Häminkrystallen durchsäet sind. Blut. (Häminkrystalle.)

C. Neubauer (3) hat im Anschlufs an Seine früheren Mittheilungen (4) über den Gehalt des Harns an Kreatinin, Untersuchungen zur Lösung der Frage ange- Fleischflüssigkeit.

(1) Compt. rend. LVI, 789. — (2) Jahresber. f. 1861, 161. — (3) Zeitschr. anal. Chem. II, 22; im Ausz. Chem. Centr. 1863, 1021, 1055; Russ. Zeitschr. Pharm. II, 484. — (4) Jahresber. f. 1861, 782.

Fleischflüssigkeit. stellt, ob und in welchem Verhältnifs Kreatin und Kreatinin gleichzeitig im Muskelsaft vorkommen. Er fand, dafs nach dem von Städeler (1) angegebenen Verfahren das Kreatin aus frischem Muskelfleisch zwar sehr rein erhalten wird, dafs aber die mit Alkohol vermischte Mutterlauge des Kreatins mit Chlorzink einen klebrigen, zur Bestimmung des Kreatinins sich nicht eignenden Niederschlag giebt, und empfiehlt defshalb zur Ermittelung des Kreatins den nachstehenden Weg als zweckmäfsiger. 200 bis 250 Grm. frisches, fein zerhacktes Fleisch werden mit dem gleichen Gewicht Wasser unter stetem Umrühren 10 bis 15 Minuten lang auf 55 bis 60° erhitzt, bis das Eiweifs eben zu gerinnen anfängt und dann die Flüssigkeit, unter zweimaligem Anrühren des Rückstands mit 60 bis 80 CC. Wasser, gut abgeprefst. Man erhitzt dieselbe nun über freiem Feuer bis zur vollständigen Coagulation des Albumins, filtrirt nach dem Erkalten, fällt das Filtrat (unter möglichster Vermeidung eines Ueberschusses) mit Bleiessig und verdampft die (mittelst Schwefelwasserstoff entbleite) Flüssigkeit zuletzt im Wasserbad zur dünnen Syrupconsistenz. Das nach mehrtägigem Stehen aus der nur gelblich gefärbten Mutterlauge angeschossene, farblose Kreatin wird von der Mutterlauge getrennt, letztere mit 2 bis 3 Vol. starkem Alkohol gemischt, dann die gesammte (mit 88 procentigem und zuletzt mit absolutem Alkohol zu waschende) Krystallmasse auf ein kleines gewogenes Filter gebracht und (nach dem Trocknen bei 100°) gewogen. Da das Kreatin bei 100° 12,17 pC. Wasser verliert, so sind diese in Rechnung zu bringen, wenn man den Gehalt an krystallisirtem Kreatinin erfahren will. Aus 100 Th. Fleisch nachstehender Thiere wurden in dieser Weise an Kreatin erhalten:

(1) Jahresber. f. 1857, 542.

	Rind			Schwein		Kalb	Hammel	
	1.	2.	3.	1.	2.		1.	2.
Kreatin b. 100° getr.	0,150	0,204	0,193	0,117	0,184	0,160	0,157	0,166
„ krystallisirt	0,170	0,232	0,220	0,133	0,209	0,182	0,179	0,189

Das so gewonnene Kreatin ist frei von Kreatinin, sofern die nach dem Umkrystallisiren bleibende, mit etwas Alkohol vermischte Mutterlauge mit Chlorzink kein Kreatinin-Chlorzink absetzt. Das reine Kreatin löst sich indessen leicht in Chlorzink auf unter Bildung von Kreatinchlorzink, welches namentlich auf Zusatz von Alkohol in fast wasserhellen grofsen warzigen Krystallen anschiefst. Auch in der hellgelben, von den Kreatinbestimmungen abstammenden Mutterlauge läfst sich (wenn dieselbe nicht durch längeres Erwärmen braun geworden ist) mittelst Chlorzink kein Kreatinin ausfällen und ebensowenig findet sich dasselbe in dem Bleiniederschlage. Neubauer schliefst hieraus — und aus der Thatsache, dafs das Kreatin schon beim längeren Erwärmen der wässerigen Lösung in Kreatinin verwandelt wird — dafs im normalen Muskelfleisch das Kreatinin ganz fehlt und dafs folglich beim Stoffwechsel lediglich Kreatin gebildet wird, welches während des Durchgangs durch die Blutmasse, bis es im Harn zur Ausscheidung gelangt, durch die Einwirkung der Wärme in Kreatinin übergeht. Fleischflüssigkeit.

Nach einer vorläufigen Mittheilung von H. Limpricht (1) enthält die Fleischflüssigkeit der Plötzen (*Leuciscus rutilus*) in 100 Th.:

	1.	2.		1.	2.
Trockensubstanz	22,11	21,82	In Wasser lösl. Stoffe	6,91	—
Wasser . . .	77,89	78,18	Albumin	2,85	3,01
Asche	1,35	—	Kreatin	0,11	—
In Wasser unlösl. Aschenbestandtheile .	0,59	—	Protsäure	0,70	0,69
			Milchsäure	0,064	—
			Taurin	0,106	—

(1) Ann. Ch. Pharm. CXXVII, 185; Chem. Centr. 1864, 94; Bull. soc. chim. VI, 285.

Fleischflüssigkeit. Der mit kaltem Wasser bereitete Auszug des zerkleinerten Fischfleisches wurde durch Aufkochen vom Albumin befreit, das Filtrat mit Barytwasser gefällt und nach Entfernung des nur wenig Schwefelsäure enthaltenden Niederschlags verdunstet. Die nach 48 Stunden vom Kreatin abfiltrirte Flüssigkeit erstarrte auf vorsichtigen Zusatz einer Säure durch Ausscheidung eines weifsen flockigen Niederschlags, der *Protsäure*. Die davon getrennte, wieder concentrirte Flüssigkeit setzte auf Zusatz von absolutem Alkohol zuerst schwefels. Salze, dann Taurin ab, während Milchsäure, Sarkin, salzs. Kreatinin und andere ihrer Natur nach nicht ermittelte Stoffe in Lösung blieben. Die Protsäure ist eine auch in kochendem Wasser nur schwerlösliche bernsteingelbe spröde Masse, deren wässerige Lösung gallertartig, dem Leim ähnlich eintrocknet. Ihre Zusammensetzung ist der der Proteïnverbindungen ähnlich; sie löst sich ziemlich leicht in verdünnter Essigsäure, Salzsäure und Schwefelsäure, noch leichter in Ammoniak, Natron, Baryt- und Kalkwasser. Die Lösung in Essigsäure wird durch Blutlaugensalz nicht gefällt, die in Ammoniak oder Baryt giebt mit den meisten Metallsalzen Niederschläge. Beim Kochen mit verdünnter Schwefelsäure entsteht viel Leucin, aber wie es scheint kein Tyrosin. Im Fleische warmblütiger Thiere und in dem der Häringe und anderer Fische ist die Protsäure nicht vorhanden.

Milch. O. Klunk (1) folgert aus von Ihm angestellten Versuchen, dafs neutralisirte Labflüssigkeit ächte Gerinnung der Milch bewirken könne, aber erst dann, wenn die Mischung schwach sauer geworden sei. Diese Säurebildung komme indessen dem unveränderten Lab nicht ausschliefslich zu, sofern auch die, keine verdauenden Eigenschaften besitzende, gekochte Labflüssigkeit Säure erzeuge, wiewohl

(1) Ueber die Coagulation der Milch durch Labflüssigkeit. Inauguraldissertation, Giefsen 1863.

in geringerem Grade. Bei 50 bis 54° trete in der Milch bei alkalischer Reaction durch neutrale (und unter gewissen Bedingungen auch durch alkalische) Labflüssigkeit eine Art Gerinnung ein. Reine Alkalien bedingen bei bestimmter Concentration und Temperatur in reiner Milch die Bildung eines geringen gallertartigen Niederschlags.

Ph. Lussanna (1) deutet an, dafs nach seinen Beobachtungen die Säure des Magensafts, je nach der Natur der gebotenen Salze, eine sehr verschiedenartige sein könne, also ebensowohl Salzsäure, als Milchsäure, Phosphorsäure (oder saurer phosphors. Kalk), Essigsäure oder Buttersäure. Durch Einführung der betreffenden Salze in den Blutstrom sei es ihm gelungen, auch Borsäure und Weinsäure (aber nicht Schwefelsäure) im Magen frei auftreten zu lassen. Magensaft.

J. Wiesner (2) beschreibt das Verhalten des Kupferoxydammoniaks gegen thierische Gewebe und Gewebselemente, namentlich gegen rothe Blutkörperchen, Pigmentzellen, Horngewebe der Oberhaut, Epithelium, Linsengewebe, Knorpelgewebe, elastisches Gewebe, Bindegewebe, quergestreifte Muskelfasern, Nervengewebe, Nagelsubstanz und Haare. Bezüglich der Einzelnheiten der mit Hülfe des Mikroscops gemachten Beobachtungen müssen wir auf die Abhandlung verweisen. Thierische Gewebe.

Fr. Grothe (3) hat bei Versuchen über den Schwefelgehalt der Wolle die von Chevreul bejahte Frage näher geprüft, ob es möglich sei, die Wolle ohne Veränderung der Structur völlig zu entschwefeln und ob der Schwefel in einer dem eigenthümlichen Hornkörper der Wolle nur beigemengten Verbindung enthalten sei. Den mittleren Schwefelgehalt der bei 110° getrockneten Wolle fand Er = 2,3 pC. (die niedrigste Bestimmung gab 1,3, Wolle.

(1) Aus dem Journ. de méd. de Bruxelles 1862 (Juin), 589 in Vierteljahrsschr. pr. Pharm. XII, 563. — (2) Wien. Acad. Ber. XLVIII (2. Abth.), 199. — (3) J. pr. Chem. LXXXIX, 420; Dingl. pol. J. CLXX, 384; Chem. Centr. 1864, 159.

Wolle. die höchste 3,4 pC.). Durch Kochen mit destillirtem Wasser verliert die Wolle nichts von ihrem Schwefelgehalt, wohl aber (wenn auch nur wenig) mit Brunnenwasser, welches alkalische Salze enthält; durch kohlens. und ätzende Alkalien wird eine größere Menge aber nie aller Schwefel als Schwefelkalium entzogen, wie nachstehende (mit Wolle von 2,2 pC. Schwefelgehalt erhaltene) Zahlen zeigen :

	Dest. Wasser	Kohlens. Ammoniak	Kohlens. Natron	Aetznatron	Aetzkali
100 Wolle verloren Schwefel mit :	0	0,4	0,6	1,2	1,5

Eine vollständige Entschwefelung der Wolle wird nur bei Anwendung ätzender Alkalien und bei vollständiger Zerstörung der Faser erreicht und auch dann enthält der Rückstand noch etwas Schwefel. Sofern durch weniger energisch wirkende Agentien ein Theil des Schwefels aus der Wolle entfernt wird, glaubt Grothe schließen zu können, daß außer dem eigentlichen schwefelhaltigen Hornkörper noch eine zweite schwefelhaltige Verbindung (wahrscheinlich der Farbstoff der Wolle) vorhanden sei, welche letztere auch die Fähigkeit der Wolle bedinge, beim Bleichen durch Schwefeln noch 0,5 bis 0,8 pC. Schwefel (als schweflige Säure) aufzunehmen. Durch Behandeln mit Wasser kann indessen die aufgenommene schweflige Säure leicht entfernt werden und an feuchter Luft geht dieselbe in Schwefelsäure über. Es kann bezüglich der von Grothe erörterten Frage daran erinnert werden, daß alle Proteïnstoffe (und somit auch die Wolle) den Schwefel in zwei verschiedenen Verbindungsweisen enthalten und daß somit die Annahme zweier schwefelhaltiger Körper nicht eher gerechtfertigt ist, bis sie bestimmt erwiesen ist.

Schlangenhaut. De Luca (1) hat, im Anschluß an seine Versuche bezüglich der Bildung von Zucker aus der Haut der Sei-

(1) Compt. rend. LVII, 437; Instit. 1863, 267; Bull. soc. chim. VI, 393; J. pharm. [3] XLIV, 300; J. pr. Chem. XCI, 319.

denraupe (1), nachgewiesen, dafs auch aus der Haut der Schlangen durch längere Behandlung mit concentrirter Schwefelsäure und Kalilauge eine geringe Menge einer in diesen Agentien unlöslichen Substanz erhalten wird, welche er als isomer mit Cellulose betrachtet und die beim Kochen mit verdünnter Schwefelsäure in gährungsfähigen Zucker übergeht.

Stärkmehlartige Substanz der Leber.

R. M'Donnel (2) kommt, wie Pavy (3), zu dem Schlufs, dafs die stärkmehlartige Substanz der Leber während des Lebens nicht in Zucker verwandelt werde. Er bestätigt ferner die Angaben von Rouget (4) über das Vorkommen dieser Substanz in der Placenta und in anderen embryonalen Geweben. Er beobachtete dieselbe in der Haut des nicht völlig ausgebrüteten Huhns, in dem Fötus von Kaninchen, Katzen, Meerschweinchen, Schafen, Rindern und Schweinen, namentlich an solchen Stellen, wo sich Federn oder Haare entwickeln. In den Horngebilden (Schnabel, Hufen und Klauen) ist es in reichlicher Menge vorhanden und aus den Muskeln des Kalbsfötus können mittelst alkoholischer Kalilösung 20 bis 25 pC. extrahirt werden. Bezüglich der Frage über die physiologische Bedeutung der stärkmehlartigen Substanz spricht sich M'Donnel dahin aus, dafs dieselbe eins der Materialien zur Bildung von Blutbestandtheilen sein müsse.

Galle. Optisches Verhalten der Gallenbestandtheile.

Einer Abhandlung von F. Hoppe-Seyler (5) über die Circumpolarisationsverhältnisse der Gallensäuren und ihrer Zersetzungsproducte entnehmen wir nur die nachstehende Uebersicht der Resultate und die daraus abgeleiteten Folgerungen. Die Drehung sämmtlicher Gallenkörper ist rechtsseitig (6) :

(1) Jahresber. f. 1861, 721. — (2) Lond. R. Soc. Proc. XII, 476. — (3) Jahresber. f. 1859, 625; f. 1860, 583; f. 1861, 797. — (4) Jahresber. f. 1859, 612. — (5) J. pr. Chem. LXXXIX, 257; Chem. Centr. 1864, 129; Zeitschr. anal. Chem. II, 258; im Ausz. Bull. soc. chim. V, 622. — (6) Vgl. auch Jahresber. f. 1858, 567.

Optisches Verhalten der Gallenbestandtheile	Formel	Moleculargewicht m.	a. Spec. Drehung für die Linie D. (α) D.	b. Moleculardrehungsvermögen (α) D. m.	c. $(\alpha)\, D. \frac{m}{408}$
a) In Alkohol gelöst :					
Glycochols. Natron .	$C_{52}H_{42}NO_{12}Na$	487	25,7°	12516	31,5°
Taurochols. Natron .	$C_{52}H_{44}NS_2O_{14}Na$	537	24,5°	13157	31,9°
Glycocholsäure . .	$C_{52}H_{43}NO_{12}$	465	29,0°	13485	33,0°
Cholals. Natron . .	$C_{48}H_{39}O_{10}Na$	430	31,4°	13502	33,1°
Cholals. Kali . . .	$C_{48}H_{39}O_{10}K$	446,2	30,8°	13743	33,7°
Cholals. Methyl (1) .	$C_{48}H_{39}O_{10}(C_2H_3)$	422	31,9°	13462	33,0°
Cholals. Aethyl . .	$C_{48}H_{39}O_{10}(C_4H_5)$	436	32,4°	14126	34,7°
Cholalsäure + aq. .	$C_{48}H_{40}O_{10}$, 5 HO	447	31,2°	13946	34,7°
Cholalsäure	$C_{48}H_{40}O_{10}$	408	50,2°	20482	50,2°
b) In Wasser gelöst :					
Glycochols. Natron .	$C_{52}H_{42}NO_{12}Na$	487	20,8°	10130	24,8°
Taurochols. Natron .	$C_{52}H_{44}NS_2O_{14}Na$	537	21,5°	11546	28,2°
Cholals. Kali . . .	$C_{48}H_{39}O_{10}K$	446,2	25,0°	11151	27,3°
Cholals. Natron . .	$C_{48}H_{39}O_{10}Na$	430	26,0°	11188	27,4°

In dieser Tabelle ist das moleculare Rotationsvermögen mit $(\alpha)\,D\,.\,m$ bezeichnet, da die Werthe nur für die Fraunhofer'sche Linie D bestimmt sind; $(\alpha)\,D\,.\,\frac{m}{408}$ ist der Werth der Drehung, welchen man durch Zurückführung derselben auf den (activen) Atomcomplex der Cholalsäure = $C_{48}H_{40}O_{10}$ erhält, welche in allen diesen Gallenkörpern existirt und die Drehung nach Rechts bewirkt. Aus den Werthen b und c der Tabelle ergiebt sich, dafs der Cholalsäure die höchste moleculare Drehung zukommt und dafs im Allgemeinen die Drehung abnimmt, je complexer die Verbindung wird, obwohl diefs nicht in

(1) Das durch Einwirkung von Jodmethyl auf trockenes cholals. Silber sich leicht bildende *cholals. Methyl* krystallisirt nach Hoppe-Seyler in doppelt brechenden, harten und langen vierseitigen Prismen, welche erst in hoher Temperatur schmelzen. Das *cholals. Aethyl* (erhalten durch Einwirkung von salzs. Gas auf die alkoholische Lösung der Cholalsäure u. s. w.) krystallisirt aus Alkohol oder Aether in feinen seideglänzenden Nadeln; bei rascher Verdampfung der alkoholischen Lösung bleibt es amorph.

einem bestimmten Verhältnifs zur Zunahme des Moleculargewichts steht. Sofern das Drehungsvermögen der in Wasser gelösten Substanzen weit geringer ist, läfst sich schliefsen, dafs das Wasser einen chemischen (das Moleculargewicht erhöhenden) Einflufs ausübe. Die Differenzen im Drehungsvermögen des activen Atomcomplexes betragen (ausgenommen bei der wasserfreien Cholalsäure) nicht mehr als 3^0, also etwa $^1/_{10}$ der ganzen spec. Drehung.

Choloïdinsäure.

Nach Hoppe-Seyler (1) ist die beim Kochen von Galle mit Säuren entstehende, als Choloïdinsäure bezeichnete Substanz nur ein Gemenge von Cholalsäure, Dyslysin, Cholonsäure und vielleicht auch unzersetzter Glyco- und Taurocholsäure. Die durch Kochen von krystallisirter Galle mit verdünnter Salzsäure gebildete harzige Masse liefert durch Lösen in Natronlauge, Fällen mit Chlorbaryum und Auskochen des Niederschlags mit Wasser eine ziemliche Menge eines löslichen, nicht krystallisirbaren Barytsalzes. Die daraus abgeschiedene Säure krystallisirt nicht aus Aether, wohl aber aus Alkohol und ist Cholalsäure. Dyslysin löst sich bei einstündigem Kochen mit weingeistigem Kali zu einem nach dem Verjagen des Alkohols krystallisirenden Salz, aus welchem durch Salzsäure eine reichliche Menge einer in Octaëdern und Tetraëdern krystallisirenden Säure abgeschieden wird, welche die Zusammensetzung $C_{48}H_{40}O_{10} + 5HO$ und die spec. Drehung (+ 35°) der Cholalsäure besitzt. Das Dyslysin erhält man am reinsten durch Erhitzen der Cholalsäure über 200°, Behandeln der geschmolzenen Masse mit Natronlauge und Auswaschen des ungelösten Theils mit Alkohol und Wasser. Das Filtrat trübt sich hierbei, sofern das Dyslysin in einer concentrirten Cholalsäurelösung sich leichter löst, als in einer verdünnten. Ebenso erhält man

(1) J. pr. Chem. LXXXIX, 83; im Ausz. Chem. Centr. 1863, 756; Bull. soc. chim. VI, 61.

durch Kochen von Cholalsäure mit concentrirter Salzsäure Dyslysin, welches seinerseits bei der Behandlung mit weingeistigem Kali wieder in Cholalsäure übergeht.

Guanogallensäure.

Wie die Fäces der Hunde Cholalsäure, die der Kühe Cholal- und Glycocholsäure enthalten, so findet sich nach einer weiteren Angabe von Hoppe-Seyler (1) auch in dem Peruguano eine Gallensäure in nicht sehr geringer Menge. Man erhält sie durch Verdampfen des kalten wässerigen Auszugs des Guano's bis zur Krystallisation des oxals. Ammoniaks, Vermischen mit Salzsäure, Entfärben des ausgewaschenen und in Alkohol gelösten Niederschlags mit Thierkohle, Verdampfen mit kohlens. Natron und Fällen des in absolutem Alkohol löslichen und vom Alkohol durch Verdampfen befreiten Theils mit Chlorbaryum. Das so erhaltene Barytsalz ist wie auch die daraus abgeschiedene Säure nicht krystallisirbar; die alkoholische Lösung der letzteren reagirt sauer und ist optisch inactiv; die Säure selbst ist in Wasser unlöslich, leicht löslich in Ammoniak und Alkalien und verwandelt sich mit concentrirter Salzsäure gekocht in der Choloïdinsäure und dem Dyslysin analoge Producte, welche sich in Schwefelsäure zu grün fluorescirenden Flüssigkeiten lösen und, wie die ursprüngliche Säure, mit Zucker und Schwefelsäure die purpurviolette Färbung erzeugen. Die Säure ist schwefelfrei und enthält wahrscheinlich auch keinen Stickstoff. In dem (nicht ganz reinen) Barytsalz wurden 70,9 pC. Kohlenstoff, 8,2 pC. Wasserstoff, 0,5 pC. Stickstoff und 12,7 pC. Baryum gefunden. — Der Taubenkoth enthält ebenfalls eine Gallensubstanz. Gallenfarbstoffe finden sich im Peruguano nicht, wohl aber Cholesterin.

Lithofellinsäure.

Hoppe-Seyler (2) hat auch Mittheilungen über die den Gallensäuren verwandte, bis jetzt nur in Bezoaren

(1) In der folgenden, unter (2) angef. Abhandl. — (2) Aus Virchow's Arch. XXVI, 525 in Chem. Centr. 1863, 753.

aufgefundene Lithofellinsäure gemacht. Sie krystallisirt aus Alkohol in mikroscopischen kurzen, dreiflächig begrenzten Säulen oder in Scalenoëdern, die oft Zwillinge bilden und häufig tafelförmig erscheinen. Nach ihrem Verhalten im polarisirten Licht steht die optische Axe senkrecht auf der ein gleichseitiges Dreieck bildenden Fläche, so daſs also alle diese Formen dem rhombischen System angehören. Die Krystalle schmelzen bei 204 bis 205°; bei stärkerem Erhitzen bleibt die Masse auch nach dem Erkalten amorph und wird schon bei niedrigerer Temperatur weich; rasch erhitzt entsteht ein weiſses, amorphes Sublimat. Die alkoholische Lösung der Säure zeigt Drehung nach rechts, jedoch weit schwächer als die Gallensäuren. Das auch in Wasser leicht lösliche Natronsalz krystallisirt aus Alkohol theilweise in feinen, leicht schmelzbaren Nadeln; das etwas schwerer lösliche Barytsalz bildet beim Verdampfen, neben einer amorphen Haut, blumenkohlähnliche Efflorescenzen und wird durch Essigsäure unter Abscheidung reiner Lithofellinsäure zersetzt. Durch Kochen mit Salzsäure wird letztere in eine braune harzartige, der Choloïdinsäure ähnliche Masse verwandelt; Kalilauge wirkt auch in der Siedehitze nicht verändernd ein. Von der ihr sonst ähnlichen Cholalsäure unterscheidet sich die Lithofellinsäure durch ihre Krystallform, durch die gröſsere Löslichkeit des (nicht sternförmig krystallisirenden) Barytsalzes in Wasser und dadurch, daſs das Natronsalz aus Alkohol nicht beim Verdampfen, sondern nur beim Erkalten der heiſs gesättigten Lösung krystallisirt. Lithofellinsäure.

J. L. W. Thudichum (1) beschreibt, im Anschluſs an Seine frühere Mittheilung (2), die von Ihm zur Ermittelung der Zusammensetzung von Gallensteinen ange- Gallensteine.

(1) Chem. Soc. J. [2] I, 34; Chem. Centr. 1863, 846. — (2) Jahresber. f. 1861, 799.

stellten Versuche. Als Hauptbestandtheil der Gallensteine des Ochsen bezeichnet Er das Cholochrom (einen dunkelbraunen, aus dem salzsauren Auszug sich absetzenden Niederschlag), in geringerer Menge waren vorhanden, aufser den gewöhnlichen anorganischen Salzen : Gallensäuren und ihre Salze, eine in Aether lösliche organische Substanz, Zink (?), Thonerde, Mangan und eine Spur Kupfer.

Harn. Thudichum (1) hat ferner Beobachtungen angestellt über den Einflufs der Nahrung auf den Hippursäuregehalt des Harns. Er fand, dafs gelbe Pflaumen (*greengages*), aber nicht Zwetschen, die Bildung dieser Säure sehr begünstigen.

Nach E. J. Maumené (2) enthält der Harn bei zuckerfreier Harnruhr im Liter nur 2,3 bis 2,8 Grm. (im Mittel von 5 Versuchen 2,4 Grm.) fester, bei 100° getrockneter extractartiger Substanz. Diese ist braun, von dem eigenthümlichen Geruch des diabetischen Harns und enthält als Hauptbestandtheile in 2,4 Grm. : Chlornatrium 1,28; Harnstoff 0,93; Salze des Harns 0,19 Grm.; Zucker ist nicht vorhanden. Bei einer Harnmenge von 8 Litern beträgt das Gesammtgewicht dieser täglich von einem Kranken ausgeschiedenen Stoffe nur 22 Grm.

Hoppe-Seyler (3) überzeugte sich nach Schunck's (4) Verfahren von dem constanten Vorkommen des Indicans im Menschen- und Thierharn. Vermischt man den Harn mit überschüssigem Bleiessig, fällt dann das Filtrat mit Ammoniak und zersetzt den abfiltrirten Niederschlag mit Salzsäure, so findet in fast allen Fällen eine Ausscheidung

(1) Chem. Soc. J. [2] II, 55; im Ausz. Chem. News VIII, 285. Eine von H. Huppert verfafste Zusammenstellung der 1861 bis 1863 erschienenen Untersuchungen über den Harn findet sich in Schmidt's Jahrb. der ges. Medic. CXX, 3, 145. — (2) Compt. rend. LVII, 989; J. pr. Chem. XCI, 447. — (3) Aus dem Arch. f. pathol. Anat. XXVII, 388 in Zeitschr. anal. Chem. II, 454; N. Jahrb. Pharm. XX, 154; Chem. Centr. 1864, 511; Vierteljahrsschr. pr. Pharm. XIII, 448. — (4) Jahresber. f. 1857, 564.

von Indigo statt. Bei Hundeharn genügt es, besonders im Sommer, den Harn einige Minuten mit Salzsäure im Sieden zu erhalten. Die Auflösung des so gewonnenen Indigs in rauchender Schwefelsäure zeigt im Sonnenspectrum dasselbe Verhalten (Absorption des Lichts zwischen den Linien C und D, besonders nahe an D) wie die mit käuflichem Indig dargestellten Präparate. Enthält ein Harn viel Indican, so bildet sich nach dem Kochen mit Salzsäure oder auf Zusatz von etwas Salpetersäure bei gewöhnlicher Temperatur bald ein blauer Niederschlag, bei einem geringeren Gehalt tritt nur eine violette, bläuliche oder rosenrothe Färbung ein. Der braune Harn eines an melanotischem Carcinom der Augenhöhle leidenden Individuums zeigte sich besonders reich an Indican. Dasselbe wurde ferner aufgefunden im Harn der Kühe, Pferde, Schweine, Kaninchen und Elephanten und bei Hunden auch nach längere Zeit fortgesetzter exclusiver Fleischdiät. Harn.

Fordos (1) hat die früher (2) gegebene Darstellungsweise des Pyocyanins etwas abgeändert. Der wässerige Auszug des Verbandleinens wird mit Chloroform geschüttelt und letzterem der blaue Farbstoff durch mit Salz- oder Schwefelsäure angesäuertes Wasser entzogen. In dem Chloroform bleibt dabei ein gelber Farbstoff, die *Pyoxanthose*, gelöst. Die rothe saure Lösung wird mit kohlens. Baryt gesättigt und die nun wieder blau gefärbte Flüssigkeit mit Chloroform geschüttelt. Beim freiwilligen Verdunsten des letzteren bleibt das Pyocyanin krystallisirt zurück, meist noch etwas gelben Farbstoff enthaltend, der durch Aether entfernt werden kann. Das Pyocyanin krystallisirt in blauen kreuz- oder büschelförmig vereinigten Prismen und langen Nadeln, welche beim Aufbewahren ohne Aenderung der Form grün oder gelbgrün wer- Eiter. (Pyocyanin.)

(1) Compt. rend. LVI, 1128; Chem. Centr. 1863, 964. — (2) Jahresber. f. 1860, 596.

Eiter. (Pyocyanin.) den und dann an Aether den gelben Farbstoff abgeben. Aehnlich verhält sich die Lösung in Chloroform. Mit Säuren verbunden scheint sich das Pyocyanin dagegen nicht zu verändern. Der gelbe Farbstoff (die Pyoxanthose), wie er nach der Abscheidung von fetten Substanzen durch Verdunsten des Chloroforms erhalten wird, ist nur selten krystallisirt und bildet dann mikroscopische, verschiedenartig gruppirte Nadeln. Er löst sich nur wenig in Wasser, wohl aber in Alkohol, Aether, Chloroform, Schwefelkohlenstoff und Benzol. In Berührung mit Säuren färbt er sich roth, mit Alkalien violett. Fordos vermuthet, das Pyocyanin bedinge die bisweilen beobachtete blaue Färbung der Leinwand bei blasenziehenden Mitteln, so wie bei blauen Schweifsen; in den grün gefärbten Stellen von Cadavern war es nicht aufzufinden. Nach Lücke (1) krystallisirt das Pyocyanin in luftbeständigen blauen oder grünen Prismen, aus Chloroform in Nadeln oder Blättern, welche erst in höherer Temperatur schmelzen und nicht sublimiren. Sie lösen sich leicht in Chloroform, Wasser und Alkohol, weniger in Aether; durch Säuren werden sie roth, durch Alkalien wieder blau. Die alkalischen Lösungen werden durch Alaun oder essigs. Blei nicht gefällt. Die Bildung des Farbstoffs ist nach Lücke durch die Gegenwart von Vibrionen bedingt, welche sich auf der Epidermis und den Verbandstücken sehr rasch und in grofser Menge entwickeln.

Pathologische Exsudate. C. Saintpierre (2) fand für pleuritische Exsudate folgende Zusammensetzung in 1000 Th. (bei A trat Heilung ein; B nach der Operation, C nach dem Tode desselben Kranken):

	Spec. Gew.	Wasser	Fibrin	Albumin	Fett	Salze u. s. w.
A.	1,0183	931,71	0,79	56,93	0,08	10,49
B.	1,002	939,01	0,23	49,95	0,06	10,75
C.	1,009	942,88	0,15	39,60	0,07	17,30.

(1) Aus dem Arch. f. klin. Chir. III, 135; Schmidt's Jahrb. f. die ges. Medic. CXVII, 148; Chem. Centr. 1868, 966. — (2) Bull. soc. chim. V, 341.

Die Zusammensetzung nähert sich der des Blutserums und nur die Menge des als Fibrin (*couenne*) bezeichneten, leicht falsche Membranen bildenden Körpers ist wechselnd und in dieser Beziehung vielleicht von Bedeutung. — Jolly (1) fand in der (135 Grm. wiegenden) Flüssigkeit, welche sich in der Kopfgeschwulst eines rhachitischen Kindes angesammelt hatte, in 100 Th.: Wasser 97,56; Schleim und in Alkohol unlösliche organische Substanz 0,96; in Alkohol lösliche organische Substanz 0,84; Albumin und Fibrin, Spur; Chlorüre der Alkalien 0,426; phosphors. Alkalien 0,196; phosphors. und kohlens. Kalk 0,018. — X. Landerer (2) überzeugte sich von dem Jodgehalt einer im Herzbeutel eines mit Jodpräparaten innerlich wie äufserlich behandelten Mannes abgesonderten Flüssigkeit. Pathologische Exsudate.

W. Pfeffer (3) fand in einer Concretion, welche aus dem Fingergelenkknoten eines an Gicht leidenden Mannes genommen war: in Aether lösliches Fett 11,7; in Alkohol lösliches harzartiges Fett 8,3; Harnsäure 46,7; Natron (mit einer Spur Magnesia) 13,0; Chlornatrium 3,8; organische Substanz (hauptsächlich Epithelialzellen) 10,0; Wasser 9,7 (Summe 103,2). Gichtknoten.

(1) J. pharm. [3] XLIII, 99. — (2) Arch. Pharm. [2] CXIII, 123. — (3) Arch. Pharm. [2] CXIII, 120.



Analytische Chemie.

Gasanalyse. Eine von L. Meyer (1) beschriebene Vorrichtung zur Reinigung des zu Gasanalysen dienenden Quecksilbers besteht einfach darin, daſs das Quecksilber aus einem Stechheber mit langer, fein ausgezogener Spitze in feinem Strahle in ein etwa 4′ hohes, 1″ weites, mit Wasser und etwa 100 CC. Salpetersäure gefülltes Glasrohr ausflieſst. Das Rohr trägt am unteren Ende eine 5 bis 6″ aufwärts, dann wieder abwärts gebogene Abfluſsröhre für das mit der Säure in Berührung gewesene Metall.

J. Salleron (2) hat zur Abkürzung der Rechnung bei der Reduction eines Gasvolums auf das Volum bei 760 MM. und bei 0° eine, „*correcteur gazométrique*“ genannte, verschiebbare Scala construirt, an welcher das gesuchte Volum unmittelbar abgelesen werden kann.

Gasvolumetrische Analyse. Fr. Schulze (3) hat das von Ihm angewendete, als „gasvolumetrische Analyse“ bezeichnete und auf der Mes-

(1) Zeitschr. anal. Chem. II, 241 (mit Zeichnung); Chem. Centr. 1864, 495. — (2) Rép. chim. appliquée V, 110. — (3) Die gasvolumetrische Analyse als Hülfsmittel für wissenschaftliche, agriculturchemische und technische Untersuchungen, Rostock 1863; Zeitschr. anal. Chem. II, 289 (mit Zeichnung der Apparate); im Ausz. Zeitschr. Chem. Pharm. 1863, 745; Chem. Centr. 1863, 513; Russ. Zeitschr. Pharm. II, 516 (vgl. auch Jahresber. f. 1849, 602).

sung des bei einem chemischen Procefs entwickelten Gasvolums beruhende Verfahren ausführlich beschrieben. Die bei diesen Bestimmungen in Betracht kommenden Gase sind Kohlensäure, Wasserstoff und Stickstoff. Als Zersetzungsapparat dient eine etwa 350 CC. fassende, mit seitlichem Ansatzrohre versehene tubulirte Flasche A, in deren Tubulus ein kurzes Glasrohr und in letzteres der senkrecht herabgebogene Hals einer tubulirten Retorte B eingeschliffen oder eingekittet ist. Die Flasche A ist an ihrem Ansatzrohr mittelst einer Caoutchoucröhre mit dem Hals einer zweiten, 1 bis $1^1/_2$ Liter fassenden, nahe am Boden mit einem Tubulus versehenen Flasche C luftdicht verbunden und diese letztere steht in der Art in einem mit Wasser gefüllten Zinkcylinder, dafs ihr seitlicher, ein aufwärts gebogenes Glasrohr tragender Tubulus aus der Wand des Cylinders mit dichtem Schlufs heraustritt. Zur Bestimmung der Kohlensäure in einem Mergel oder Kalkstein füllt man die Flasche C mit Wasser, giefst auf dieses eine dünne (die Absorption der Kohlensäure fast ganz verhindernde) Oelschicht und läfst alsdann (nachdem in die Flasche A die zu untersuchende Substanz und in die Retorte B Salzsäure von dem spec. Gew. 1,05 bis 1,07 in erforderlicher Menge gebracht ist), um sich von dem luftdichten Schlufs des Apparats zu überzeugen, durch Drehen des Glasrohrs an der Flasche C nach unten Wasser auslaufen, so dafs ein luftverdünnter Raum entsteht. Läfst man nun durch Neigen des Apparats wiederholt Salzsäure aus der Retorte in die Flasche A fliefsen, so verdrängt die sich entwickelnde Kohlensäure eine weitere Menge Wasser, welche sorgfältig gesammelt wird. Nach beendigter Zersetzung taucht man die Flasche A in Wasser, welches dieselbe Temperatur wie das im Zinkcylinder hat und bringt gleichzeitig das abwärts geneigte Glasrohr der Flasche C unter das Niveau des abgeflossenen Wassers. Wenn die Temperatur sich ausgeglichen hat, richtet man das Glasrohr wieder nach oben, öffnet für einen Augen- Gasvolumetrische Analyse.

Gasvolumetrische Analyse.

blick die Retorte und läfst nun aus dem wieder abwärts gerichteten Rohr von neuem so viel Wasser in ein zweites Gefäfs abfliefsen, als unter diesen Umständen möglich ist. Die Differenz der Volume der erhaltenen Wassermengen drückt (nach den erforderlichen Correctionen) das Volum der entwickelten Kohlensäure aus. — Zu den quantitativen Bestimmungen, welche auf der Messung eines entwickelten Wasserstoffvolums beruhen, dient bei sauren Lösungen gepulvertes Zink, bei alkalischen Aluminium. Von einem gröfseren Vorrath des Pulvers beider Metalle ist ein für allemal ermittelt, wie viel Wasserstoff sie entwickeln. Bei Anwesenheit von Substanzen, welche Wasserstoff aufnehmen, entsteht ein Deficit in dem entwickelten Wasserstoffvolum, aus welchem sich, wenn die Umsetzung bekannt ist, die Menge der reducirbaren Substanz (Salpetersäure, Eisenoxyd, Kupferoxyd, Chromsäure) berechnen läfst. Schulze (1) überzeugte sich, dafs die vollständige Umwandlung der Salpetersäure in Ammoniak durch Zink in saurer Lösung nur schwer, durch Aluminium bei Gegenwart von Alkali aber leicht erreicht werden kann. Zum Messen kleiner, nur wenige CC. betragender Wasserstoffvolume bedient Er sich eines dem Knop'schen Azotometer ähnlichen Apparats (2). Versuche, den Werth des Chlorkalks aus dem in Berührung mit Ammoniak entwickelten Stickstoffvolum zu ermitteln, führten zu dem Ergebnifs, dafs das Verfahren von Penot (3) den Vorzug verdiene.

(1) Vgl. auch Jahresber. f. 1861, 885 und S. 672 dieses Berichts. — (2) Schulze bestimmte nach obigem Verfahren den Salpetergehalt nachstehender Pflanzen. 100 Th. der trockenen Blätter enthielten an Salpeter :

Robinia Pseudacacia	Sambucus nigra	Alsine media	Fumaria officinalis	Urtica urens	Atriplex hortens.	Plantago lanceol.	Artemisia absinth.	Borrago officin.
0,684	1,687	1,898	2,095	1,5	2,292	1,358	2,773	1,434.

In 1 Liter Ziegenharn fanden sich (bei 10 pC. Trockensubstanz und 4,85 pC. unorganischen Salzen) 4,845 Grm. Salpeter. — (3) Jahresber. f. 1853, 644.

C. G. Reischauer (1) empfiehlt für volumetrische Zwecke zur Herstellung von Normal-Alkali und Normal-Säure, das reine kohlens. Natron statt der schwer zu reinigenden und im Wassergehalt leicht schwankenden Oxalsäure. Die Titerstellung geschieht in analoger Weise, wie sie von Grandeau (2) unter Anwendung von kohlens. Kalk schon früher angegeben wurde. — Nach Fr. Stolba (3) ist der Borax bei der volumetrischen Analyse zur Titerstellung der Säuren mit Vortheil verwendbar, sofern er leicht rein zu erhalten ist und die Borsäure den Eintritt der sauren Reaction, namentlich in heifser Flüssigkeit, weniger als die Kohlensäure beeinflufst. Als Indicator empfiehlt Stolba eine frisch bereitete Abkochung von (aus Stücken abgelösten) Rothholzspähnen, deren gelbe Farbe von Borsäure nicht verändert, durch Alkalien aber purpurn und durch Säuren heller gelb bis röthlich werde. Schon Fr. Mohr (4) hat indessen Bedenken gegen die Anwendbarkeit von Borax für obigen Zweck geäufsert. Volumetrische Analyse.

A. Müller (5) hat weitere Studien mit dem schon früher (6) erwähnten Complementär-Colorimeter veröffentlicht. Wir verweisen auch hier wieder auf die keinen Auszug gestattende Abhandlung. Complementär-Colorimeter.

R. Wildenstein (7) empfiehlt, wie schon früher W. Reuling (8), eine Lösung von Hämatoxylin oder damit getränktes Papier zu analytischen Zwecken, insbesondere zum Nachweis von Ammoniak, fixen Alkalien, alkalischen Erden und einigen Metallen (9). Zur Darstellung Reagenspapiere.

(1) Dingl. pol. J. CLXVII, 47; Chem. Centr. 1863, 723; Zeitschr. anal. Chem. II, 426. — (2) Jahresber. f. 1858, 580. — (3) J. pr. Chem. XC, 459; Chem. Centr. 1864, 640; J. pharm. [3] XLV, 462. — (4) Lehrb. der Titrirmethode (1. Aufl.) I, 102. — (5) Zeitschr. anal. Chem. II, 148; im Ausz. Chem. Centr. 1864, 592. — (6) Jahresber. f. 1853, 703; f. 1855, 768. — (7) Zeitschr. anal. Chem. II, 9; Chem. Centr. 1863, 830. — (8) In der im Jahresber. f. 1854, 688 citirten Schrift; auch Zeitschr. anal. Chem. II, 422. — (9) Vgl. auch O. L. Erdmann in J. pr. Chem. XXVI, 183 und Berzelius' Jahresber. XXIII, 479.

Reagenspapiere.

der Hämatoxylinlösung kocht man gelbe, aus dem Innern eines compacten Stücks genommene Blauholzspähne entweder mit Wasser aus, oder man bereitet sich zweckmäfsiger einen concentrirten alkoholischen Auszug. Das damit getränkte, vorher mit Salzsäure ausgezogene, schwedische Filtrirpapier nimmt beim Trocknen eine gelbliche Farbe an, welche durch die kleinsten Spuren eines Alkali's roth, violett oder veilchenblau wird. Eine Flüssigkeit, welche $^1/_{1000000}$ Ammoniak oder $^1/_{110000}$ kohlens. Kali enthält, bewirkt noch deutlich orangerothe Färbung. An den violettrothen, violettblauen und blauschwarzen Färbungen sind die nachstehenden Metalle bei der angegebenen Verdünnung noch deutlich zu erkennen :

Kupfer (als Kupfervitriol)	Blei (salpeters. Blei)	Zinn (Zinnchlorür)	Antimon (Brechweinstein)	Eisen (Eisenvitriol)
$^1/_{10000000}$	$^1/_{500000}$	$^1/_{500000}$	$^1/_{50000}$	$^1/_{10000000}$

Fr. Goppelsröder (1) verwendet das mit dem Farbstoff der Blüthen von *Malva arborea* imprägnirte Papier als empfindliches Reagens auf Alkalien und salpetrigs. Salze. Die Abkochung der Malvenblüthen in destillirtem Wasser ist schmutzig violettroth und wird durch Säuren carmoisinroth, durch Sättigen mit einem Alkali wieder violett und bei einem Ueberschufs grün. Papier färbt sich in dem rein wässerigen Auszug „*cendres de rose*", in dem angesäuerten rosenroth. In ersterem Fall dient es als Reagens auf Säuren, in letzterem auf Alkalien und salpetrigs. Salze. In nur wenig kohlens. Kalk enthaltendem Brunnenwasser färbt sich das rothe Malvenpapier sogleich violett, violettblau und nach 5 Minuten grün, während Lackmus- oder Curcumapapier unter denselben Umständen nur unbedeutende Farbenänderung zeigen. Bei 14 tägiger

(1) Pogg. Ann. CXIX, 64; Zeitschr. Chem. Pharm. 1864, 220; Zeitschr. anal. Chem. II, 363; J. pr. Chem. XC, 312; Chem. Centr. 1863, 701; Bull. soc. chim. V, 615.

Berührung mit Wasser, welches organische Substanzen enthält, entfärbt sich rothes Malven- und auch Lackmuspapier; in bewohnten Räumen wird ersteres in kurzer Zeit violett oder bläulichviolett. In destillirtem Wasser, Regenwasser oder ganz schwach angesäuertem Quell- und Flufswasser wird das rothe Malvenpapier (wie Goppelsröder annimmt, in Folge ihres selbst durch Jodkaliumstärke und Schwefelsäure nicht nachweisbaren Gehalts an salpetrigs. Ammoniak) bald violett bis blauviolett. Auch in neutralen oder schwach sauren thierischen Flüssigkeiten und Pflanzensäften nimmt dasselbe bald eine blaue oder violettblaue Färbung an.

A. Bobierre (1), kündigt vorläufig an, dafs er einen Apparat construirt habe, mittelst dessen die im Wasser absorbirten und nach dem Vermischen mit absolutem Alkohol beim Erhitzen sich entwickelnden Gase bestimmt werden können. Der Apparat gestatte die Anwendung von $1^1/_2$ Liter Flüssigkeit. — Für genau denselben Zweck und von demselben Princip ausgehend, hat auch Robinet (2) eine Vorrichtung beschrieben. Sie besteht aus einem etwa 200 CC. fassenden Cylinder, dessen beide Enden zu Röhren von etwa 1 Centimeter Durchmesser ausgezogen sind. Die untere, bei der Anwendung in Quecksilber tauchende Röhre ist offen; die obere ist geschlossen und graduirt. Man bringt in den Cylinder etwas Quecksilber, dann 100 Grm. Wasser und füllt ihn nun mit Alkohol, in der Art, dafs dieser sich mit dem Wasser erst bei dem Umdrehen des Cylinders mischt. Um auch die Kohlensäure der im Wasser gelösten kohlens. Salze auszutreiben, setzt Robinet dem Alkohol etwas Säure zu; ein Alkali läfst nur die im Wasser gelöste Luft entweichen. Robinet ist der Ansicht, dafs das Verfahren wenigstens unter sich vergleichbare Resultate gebe. Wasser.

(1) Compt. rend. LVI, 818; Chem. Centr. 1863, 502. — (2) Ann. chim. phys. [3] LXVIII, 177; J. pharm. [3] XLVI, 5 (mit Zeichnung).

Zur Darstellung einer Lösung von reiner, nicht gelatinirender Kaliseife, welche zur Prüfung des Wassers auf seine Härte nach dem Clark'schen Verfahren geeignet ist, digerirt C. H. Wood (1) ein gleichförmig zerriebenes Gemenge von 150 Th. Bleipflaster und 40 Th. kohlens. Kali mit Weingeist und verdünnt das Filtrat auf die geeignete Stärke.

Kohlensäure. R. Fresenius (2) versetzt zur Bestimmung der Kohlensäure in Mineralwassern eine gewogene oder gemessene Menge des Wassers in einem etwa 300 CC. fassenden Kolben mit 2 bis 3 Grm. (kohlensäurefreiem) Kalkhydrat oder feinpulverigem Aetzkalk (bei Anwesenheit von zweifach-kohlens. Alkali auch mit Chlorcalcium) und filtrirt nach gelindem Erwärmen den gröfseren Theil der Flüssigkeit auf einem kleinen Filter ab. Der Niederschlag wird alsdann sammt dem nicht ausgewaschenen Filter in demselben Kolben durch eine geeignete Eingufsröhre mit Salzsäure übergossen und die sich entwickelnde (von Wasser und Salzsäure mittelst Chlorcalcium und entwässertem Kupfervitriol befreite) Kohlensäure in den Mulder'schen Natronkalk-Röhren (3) aufgefangen. Auch die Bestimmung der Kohlensäure in kohlens. Salzen läfst sich in dieser Weise sehr genau ausführen. — G. A. Björklund (4) hat über die Anwendung des Zinkoxyds zur Bestimmung der Kohlensäure in Mineralwassern Versuche angestellt, aus welchen Er schliefst, dafs die im Wasser enthaltene freie Kohlensäure vom Zinkoxyd vollkommen absorbirt werde, nicht aber die in den neutralen kohlens. Salzen der Alkalien, des Kalks, der Magnesia und des Eisenoxyduls oder in den zweifach-kohlens. Alkalien gebundene Säure. Einer Lösung von kohlens. Kalk (-Mag-

(1) Pharm. J. Trans. [2] IV, 386; Vierteljahrsschr. pr. Pharm. XIII, 260. — (2) Zeitschr. anal. Chem. II, 49, 341; Chem. Centr. 1863, 1005; 1864, 527. — (3) Jahresber. f. 1858, 588. — (4) Russ. Zeitschr. Pharm. I, 525, 547.

nesia oder -Eisenoxydul) in kohlensäurehaltigem Wasser werde durch Zinkoxyd alle freie Kohlensäure entzogen, in der Art, dafs der Niederschlag neben kohlens. Zink auch kohlens. Kalk, -Magnesia und -Eisenoxydul (jedoch nicht die ganze Menge dieser letzteren) enthalte. — L. Meyer (1) bestimmt die Kohlensäure in Mineralwassern gasometrisch mit Hülfe des von Nawrocki (vgl. S. 640) angewendeten Apparats. In einem etwa 700 CC. fassenden und mit dem das Mineralwasser enthaltenden Kolben in geeigneter Weise verbundenen Glasgefäfse wird durch ausfliefsendes Quecksilber ein Vacuum erzeugt und die in letzteres übergehenden Gase des Wassers durch wieder eintretendes Quecksilber in die Mefsröhre getrieben (2).

Der Wassergehalt der krystallisirten Borsäure ist nach Stolba (3) leicht in der Art bestimmbar, dafs man 4 Th. reinen Borax in einem Platintiegel in möglichst wenig heifsem Wasser löst, nach Zufügung von 1 Th. Borsäure zur Trockene verdampft und den Rückstand zum Schmelzen erhitzt. Der Wassergehalt der Borsäure ergiebt sich, wenn man von dem Glühverlust den bekannten Wassergehalt des Salzes abzieht. Das spec. Gew. der krystallisirten Borsäure ist bei 15° = 1,4347; das ihrer bei 15° gesättigten wässerigen Lösung = 1,0248. Borsäure.

(1) Zeitschr. anal. Chem. II, 237; J. pr. Chem. XCI, 496; Chem. Centr. 1864, 521; Zeitschr. Chem. Pharm. 1864, 378. — (2) Ch. Mène (Compt. rend. LVII, 155; Chem. Centr. 1864, 256; J. pr. Chem. XCII, 64) schliefst aus einer Reihe von Kohlensäurebestimmungen, welche nach dem von Ihm (Jahresber. f. 1862, 562) beschriebenen Verfahren ausgeführt wurden, dafs im December und Januar der Kohlensäuregehalt der Atmosphäre nahezu derselbe sei; im Februar, März, April und Mai nehme er zu, vom Juni bis August wieder ab und vom September bis November nochmals zu, so dafs im October die Luft am reichsten an Kohlensäure sei. Während der Nacht enthalte sie stets mehr als am Tage und auch am Tage scheine eine leichte Schwankung in der Art Statt zu haben, dafs gegen Mittag eine geringe Zunahme eintrete. Nach einem Regen finde sich stets mehr Kohlensäure in der Luft als vorher. — (3) J. pr. Chem. XC, 457; Chem. Centr. 1864, 640.

Phosphor.

Bezüglich einer von L. Hofmann (1) angegebenen Reaction zur Entdeckung des Phosphors in Vergiftungsfällen — wonach mit Phosphor in Berührung gewesenes oder darüber abdestillirtes Wasser nach dem Verdampfen mit etwas Schwefelammonium auf Zusatz von Eisenchlorid eine violette Färbung erzeuge — haben H. Huppert (2) und J. Specht (3) dargethan, dafs auch der Verdampfungsrückstand von mit Schwefelammonium versetztem ganz reinem Wasser dasselbe Verhalten zeige, und zwar um so schwächer, wie Huppert fand, je länger der Rückstand auf 100° erhitzt wird. Befeuchtet man nach Huppert den Rand des Rückstands mit Eisenchlorid, so nimmt nur der tiefer liegende, noch feuchte Theil eine blauviolette, schnell weinroth, dann gelb werdende Färbung an. Werther (4) führt die violette Färbung auf die Bildung von unterschwefligs. Ammoniak und dessen Verhalten zu Eisenoxydsalzen zurück und ebenso hat sich A. Fröhde (5) überzeugt, dafs der Verdampfungsrückstand von Schwefelammonium alle Reactionen eines unterschwefligs. Alkali's zeigt.

Phosphorsäure.

Rob. Warington jun. (6) macht auf die, indefs schon von Fresenius, Will und von W. Mayer (7) näher ermittelte Thatsache aufmerksam, dafs bei Phosphorsäurebestimmungen in ammoniakalischen, weinsäure- und eisenoxydhaltigen Lösungen neben der phosphors. Ammoniakmagnesia leicht weins. Magnesia niederfällt. Er

(1) Ann. Ch. Pharm. CXXV, 121; Zeitschr. Chem. Pharm. 1863, 63; Zeitschr. anal. Chem. II, 112; Chem. Centr. 1863, 511; Vierteljahrsschr. pr. Pharm. XII, 544; Bull. soc. chim. V, 328. — (2) Ann. Ch. Pharm. CXXVI, 252; Zeitschr. Chem. Pharm. 1863, 415; Zeitschr. anal. Chem. II, 464; Bull. soc. chim. V, 562. — (3) Ann. Ch. Pharm. CXXVI, 373; Zeitschr. anal. Chem. II, 464; Bull. soc. chim. V, 614. — (4) J. pr. Chem. XC, 128. — (5) Ann. Ch. Pharm. CXXX, 127. — (6) Chem. Soc. J. [2] I, 304; Chem. News VIII, 19; Chem. Centr. 1864, 19; Zeitschr. anal. Chem. III, 147; Ann. ch. phys. [4] I, 477. — (7) Jahresber. f. 1857, 576.

Phosphorsäure.

empfiehlt in solchen Fällen, die Weinsäure durch Citronensäure zu ersetzen, welche als Ammoniaksalz in keinem Verhältnifs durch Magnesiasalze gefällt wird und die Fällung des Eisenoxyds ebenso verhindert, wie die Weinsäure, vorausgesetzt, dafs so viel davon zugefügt wird, bis die ammoniakalische Flüssigkeit einen Stich ins Grünliche angenommen hat. — Das von Chancel (1) empfohlene Verfahren zur Ausfällung der Phosphorsäure mittelst salpeters. Wismuthoxyd giebt nach Versuchen von Holzberger, welche K. Kraut (2) mittheilt, keine genauen Resultate, sofern sich dem Niederschlag von phosphors. Wismuthoxyd basisch-salpeters. Salz beimengt, welches durch Waschen nicht entzogen werden kann.

Fr. Mohr (3) überzeugte sich auf synthetischem Wege (durch Fällung einer Lösung von bestimmtem Eisenoxydgehalt mit phosphors. Natron), dafs das phosphors. Eisenoxyd, welches bei Anwesenheit von freier Essigsäure durch einen Ueberschufs des phosphors. Salzes gefällt wird, der schon von Wackenroder und Ludwig (4) angenommenen Formel Fe_2O_3, PO_5 entspricht. Bei längerem Auswaschen zersetzt sich der Niederschlag, indem etwas Phosphorsäure und Eisenoxyd mit saurer Reaction sich lösen.

Schwefelsäure.

Fr. Stolba (5) hat gefunden, dafs die bei Schwefelsäurebestimmungen von dem schwefels. Baryt mit niedergerissenen Alkali- oder Barytsalze sich leicht dadurch entfernen lassen, dafs man den durch Decantiren ausgewaschenen Niederschlag mit einer freie Essigsäure enthaltenden und vorher von einem Schwefelsäuregehalt durch etwas Chlorbaryum befreiten (und somit auch mit schwefels. Baryt gesättigten) Lösung von essigs. Kupferoxyd digerirt

(1) Jahresber. f. 1860, 622. — (2) Arch. Pharm. [2] CXVI, 37. — (3) Zeitschr. anal. Chem. II, 250; im Ausz. Chem. Centr. 1864, 527. — (4) Jahresber. f. 1847 u. 1848, 982. — (5) Dingl. pol. J. CLXVIII, 43; Zeitschr. anal. Chem. II, 390; Chem. Centr. 1863, 782; Chem. News IX, 133.

und (unter Befeuchten der blau bleibenden Stellen des Filters mit etwas Salzsäure) nochmals auswascht. Kalisalze werden von dem schwefels. Baryt nach Stolba's Versuchen nicht so leicht als Natronsalze niedergerissen. Aus schwefels. Kali läfst sich, auch ohne Anwendung von essigs. Kupferoxyd, die richtige Menge von schwefels. Baryt erhalten.

Unterschweflige Säure.

E. J. Reynolds (1) findet, bei einem Vergleich der Empfindlichkeit der zum Nachweis von unterschwefligs. Salzen dienenden Reagentien, dafs hierzu die Umwandlung der unterschwefligen Säure in Schwefelwasserstoff mittelst Zink und Salzsäure am geeignetsten sei, sofern an dem sich bräunenden Bleipapier noch $^1/_{500000}$ unterschwefligs. Natron erkannt werden könne.

Jod.

F. Goppelsröder (2) hat beobachtet, dafs die Jodstärkereaction durch die Anwesenheit mancher, anscheinend indifferenter Salze verzögert oder auch verhindert wird. Bei schwefels. Alkalien tritt die Bläuung merklich später ein, Bittersalz bedingt einen mehr röthlichen Ton, Kalialaun bei gröfserer Concentration nur röthliche Färbung (vgl. auch S. 569).

Brom.

G. C. Wittstein (3) benutzt die durch Digestion des Chlorsilbers mit einer wässerigen Lösung von Bromkalium erfolgende Bildung von Bromsilber genau in derselben Weise zur Bestimmung des Broms neben Chlor, wie sie schon 1857 von Fr. Field (4) für den gleichen Zweck angegeben worden ist. — Ueber Nachweisung des Broms neben freiem Chlor vgl. S. 156.

(1) Chem. News VIII, 283; im Ausz. Zeitschr. anal. Chem. III, 146; Chem. Centr. 1864, 366. — (2) Pogg. Ann. CXIX, 57; im Ausz. J. pr. Chem. XC, 312; Zeitschr. Chem. Pharm. 1864, 188; Zeitschr. anal. Chem. II, 398; Bull. soc. chim. V, 615. — (3) Zeitschr. anal. Chem. II, 157; Vierteljahrsschr. pr. Pharm. XIII, 236. — (4) Jahresber. f. 1857, 580.

Chlor.

Cyansilber löst sich nach K. Kraut (1) bei mehrstündigem Erhitzen in zugeschmolzener Röhre schon bei 100°, rascher in höherer Temperatur in Salpetersäure von 1,2 spec. Gew. Es läfst sich demnach das von Carius (2) zur Bestimmung des Chlors, Broms oder Jods angegebene Verfahren auch bei Gegenwart von Cyan anwenden.

Salpetersäure.

Die kleinsten Spuren von Salpetersäure lassen sich, nach H. Sprengel (3), an der bräunlichrothen, durch etwas Ammoniak gelb oder grün werdenden Färbung erkennen, welche entsteht, wenn der warme Verdampfungsrückstand der zu untersuchenden Flüssigkeit mit 1 bis 2 Tropfen Phenylschwefelsäure (einer mit 2 Th. Wasser verdünnten Lösung von Phenylalkohol in 4 Th. concentrirter Schwefelsäure) versetzt wird. Salpetrigs. Salze verhalten sich bei dieser Reaction ähnlich wie salpeters. Salze. — J. Horsley (4) beobachtete, dafs in einer über concentrirter Schwefelsäure geschichteten verdünnten Lösung von Pyrogallussäure auf Zusatz von etwas Kochsalz und dann von einer Spur eines salpeters. Salzes eine intensive Purpurfarbe entsteht, welche nach und nach in Orangegelb übergeht. Er sieht in diesem Verhalten eins der empfindlichsten Mittel zum Nachweis der salpetrigen Säure und Salpetersäure. — Nach R. Kersting (5) läfst sich ein Gehalt an Salpetersäure im Brunnenwasser auf folgende Weise erkennen. Man vermischt 1 CC. des zu prüfenden Wassers mit 1 CC. einer wässerigen $^1/_{1000}$ enthaltenden Brucinlösung und läfst nun an der Wand des engen Glases 1 CC. concentrirte Schwefelsäure zufliefsen. Bei Anwesen-

(1) Zeitschr. anal. Chem. II, 243; Chem. Centr. 1864, 528. — (2) Jahresber. f. 1861, 833. — (3) Pogg. Ann. CXXI, 188; Zeitschr. anal. Chem. III, 115; Chem. Centr. 1864, 271; Dingl. pol. J. CLXXII, 142; Chem. Soc. J. [2] I, 396; Chem. News VIII, 235; J. pharm. [3] XLV, 461. — (4) Chem. News VII, 267. — (5) Ann. Ch. Pharm. CXXV, 254; Dingl. pol. J. CLXIX, 223; Zeitschr. Chem. Pharm. 1863, 149; J. pr. Chem. LXXXVIII, 318; Zeitschr. anal. Chem. II, 408; Chem. Centr. 1863, 650.

Salpetersäure.

heit von Salpetersäure erzeugt sich auf der Schwefelsäureschicht sogleich eine rosenrothe, nach einer Minute gelb werdende Zone, welche noch bemerkbar ist, wenn das Wasser auch nur $^1/_{100}$ Milligrm. der Säure enthält. Die Schwefelsäure wie das Brucin müssen vorher sorgfältig von einem etwaigen Salpetersäuregehalt befreit werden.

M. Siewert (1) hat das zuerst von Fr. Schulze (2), dann von A. V. Harcourt (3) angegebene Verfahren zur Bestimmung der Salpetersäure ebenfalls beschrieben und sich von seiner Zuverlässigkeit überzeugt. Um das Uebersteigen zu vermeiden fügt Er Alkohol zu und nimmt auf 1,01 Grm. Salpeter ($^1/_{100}$ Atom, entsprechend 0,17 Ammoniak) 4 Grm. Eisenfeile, 8 bis 10 Grm. Zinkfeile, 16 Grm. festes Kalihydrat und 100 CC. Alkohol von 0,825 spec. Gew. Man erwärmt zuerst gelinde (in einem Kolben, der mit zwei kleineren die titrirte Säure enthaltenden Kolben in Verbindung steht) und destillirt nach $^1/_2$ Stunde das gebildete Ammoniak sammt dem Alkohol über, indem man schliefslich noch ein- bis zweimal Alkohol nachgiefst. Nitroverbindungen, wie Pikrinsäure, Schiefsbaumwolle u. s. w., werden hierbei nur theilweise zersetzt; Harnsäure liefert ein ammoniakfreies Destillat, salpeters. Harnstoff wird erst bei mehrmals wiederholter Destillation vollständig in Ammoniak verwandelt. — Auch W. Wolf (4) hat jetzt über die, im Jahresber. f. 1862, 581 vorläufig erwähnte und vorzugsweise auf agriculturchemische Zwecke berechnete Modification dieser Methode der Salpetersäurebestimmung Näheres mitgetheilt. Er hält es für nothwendig, dafs die Umwandlung der Salpetersäure durch Zink, Eisen (in Blechform zusammengelöthet und spiralig aufgerollt) und

(1) Ann. Ch. Pharm. CXXV, 293; im Ausz. Zeitschr. anal. Chem. II, 75, 84; Chem. Centr. 1863, 650; Bull. soc. chim. V, 329. — (2) Jahresber. f. 1861, 835. — (3) Jahresber. f. 1862, 581. — (4) J. pr. Chem. LXXXIX, 93; im Ausz. Chem. Centr. 1863, 651; Zeitschr. anal. Chem. II, 400; Bull. soc. chim. V, 561.

Salpetersäure.

Kalilauge (1 Th. Alkali und 7 bis 8 Th. Wasser) in der Kälte vor sich gehe und ermittelt dann das in der Flüssigkeit entstandene Ammoniak in Knop's Azotometer (1), durch Messen des Stickgases, welches sich beim Vermischen mit bromhaltigem unterchlorigs. Natron entwickelt (vgl. auch S. 661 f.).

P. de Wilde (2) hat gefunden, daſs salpeters. und salpetrigs. Salse, in concentrirter oder verdünnter Lösung mit Natriumamalgam in Berührung, unter Temperaturerhöhung ein Gemenge von Stickstoff und Stickoxydul entwickeln, ohne daſs sich mehr als Spuren von Ammoniak erzeugen. Enthält das Natriumamalgam auch Zink, wodurch die Einwirkung ruhiger verläuft, so geht der Stickstoff der genannten Salze fast vollständig in Ammoniak über.

Ammoniak.

Ueber Nachweisung von freiem, kohlens. und salpetrigs. Ammoniak im Wasser vgl. S. 167 ff.

Kalk.

Nach S. W. Johnson (3) ist es für analytische Zwecke vortheilhafter, den schwefels. Kalk (im Kalksuperphosphat z. B.) in heiſser verdünnter Salzsäure zu lösen, statt ihn durch kohlens. Natron zu zersetzen. Concentrirte Salzsäure löst etwas weniger schwefels. Kalk auf als verdünnte; eine gesättigte Lösung in letzterer wird ebensowohl durch rauchende Salzsäure wie durch Wasser gefällt.

R. Fresenius (4) sucht den Fehler — der bei der Analyse salinischer Mineralwasser dadurch entsteht, daſs beim Kochen des Wassers die als kohlens. Salz vorhandene Magnesia nur unvollständig niederfällt und eine gewisse wenn auch geringere Menge von kohlens. Kalk in Lösung bleibt — bezüglich des Kalks durch genauere

(1) Jahresber. f. 1860, 681. — (2) Aus dem Bullet. de l'academie royale de Belgique XV, Nr. 4 in Bull. soc. chim. VI, 403; im Ausz. Instit. 1863, 294. — (3) Sill. Am. J. [2] XXXV, 283. — (4) Zeitschr. anal. Chem. II, 337; Chem. Centr. 1864, 480.

Kalk. Bestimmung zu verkleinern und bezüglich der Magnesia durch Rechnung möglichst zu vermeiden. Er bestimmt den beim Kochen gelöst bleibenden Kalk (durch doppelte Fällung mittelst oxals. Ammoniak) in einer gewogenen Menge (etwa 1000 Grm.) des Mineralwassers, nachdem dasselbe eine Stunde unter zeitweisem Zusatz von destillirtem Wasser im Sieden erhalten, nach dem Erkalten gewogen und der erzeugte Niederschlag ohne auszuwaschen durch ein trockenes Filter getrennt und das Filtrat nochmals gewogen wurde. Die erhaltene Kalkmenge wird dann auf das Gesammtgewicht der Flüssigkeit berechnet. Ein etwaiger, stets sehr kleiner Strontian- (oder Baryt-) Gehalt des Wassers bleibt hierbei im Filtrat. Bei der Berechnung bindet man den Strontian (und Baryt) an Schwefelsäure und den Rest der Schwefelsäure an Kalk. Von dem in Lösung bleibenden Kalk wird der an Schwefelsäure gebundene Theil abgezogen und der Rest auf Chlorcalcium berechnet. Die Menge des Magnesiums ergiebt sich, indem man von dem ganzen Chlorgehalt das an Calcium, Kalium, Lithium, Ammonium und Natrium gebundene Chlor abzieht und den Rest an Magnesium bindet. Die Menge des kohlens. Kalks ergiebt sich durch Abzug des gelöst bleibenden Kalks von dem Gesammt-Kalk und die kohlens. Magnesia erfährt man, wenn von dem ganzen Magnesiagehalt die als Chlor- (Brom- und Jod-) Magnesium berechnete Menge abgezogen wird.

G. C. Wittstein (1) bestätigt die früheren Beobachtungen von Fresenius (2), von Souchay und Lenfsen (3) und von Th. Scheerer (4) über die Löslichkeit des oxals. Kalks in neutralen Magnesiasalzen, sowie über die fast völlige Unlöslichkeit desselben in einem

(1) Vierteljahrsschr. pr. Pharm. XIII, 14, 97; Zeitschr. anal. Chem. II, 318; Arch. Pharm. [2] CXVII, 227; Russ. Zeitschr. Pharm. II, 394, 409; Chem. Centr. 1864, 528. — (2) Anleitung zur quantit. Anal. (4. Aufl.), 772. — (3) Jahresber. f. 1856, 452. — (4) Jahresber. f. 1859, 163.

Ueberschufs von oxals. Ammoniak. Da in diesem letzteren Fall neben dem oxals. Kalk leicht oxals. Magnesia oder oxals. Ammoniakmagnesia mit niederfällt, so ist bei allen genaueren Trennungen beider Basen doppelte Fällung erforderlich.

Zur Trennung der Magnesia von den Alkalien fällt A. Reynoso (1) die erstere mittelst phosphors. Ammoniak (bei Anwesenheit von Kalk ist dieser zuvor durch oxals. Ammoniak zu entfernen), verdampft das Filtrat zur Trockene und glüht zur Verjagung der Ammoniaksalze. War nur Salpetersäure vorhanden, so enthält der Rückstand die Alkalien lediglich als phosphors. Salze; bei Anwesenheit von Salzsäure ist derselbe wiederholt unter Befeuchtung mit concentrirter Salpetersäure zu glühen. Man behandelt nun den chlorfreien Rückstand mit einem grofsen Ueberschufs von Zinn und Salpetersäure (2) und bestimmt in der von dem phosphors. Zinnoxyd abfiltrirten Lösung die als salpeters. Salze vorhandenen Alkalien nach bekannten Methoden. Die von Reynoso als eine dieser Bestimmungsformen angedeutete Wägung des Glührückstands der salpeters. Salze ist sicher die am wenigsten zu empfehlende. Magnesia.

C. Luckow (3) benutzt die von Ihm (4) zur Alkalimetrie empfohlene Cochenilletinctur auch zum Nachweis der Thonerde. Eine verdünnte Lösung essigs. Salze färbt sich selbst bei Anwesenheit von freier Essigsäure mit Cochenilletinctur violettcarminroth; ist nur eine Spur von Thonerde vorhanden, so entsteht, in Folge der grofsen Verwandtschaft derselben zur Carminsäure, eine schön carminrothe Färbung, welche auf Zusatz von Mineralsäuren Thonerde.

(1) Compt. rend. LVI, 878; Instit. 1863, 157; Bull. soc. chim. V, 495; Zeitschr. Chem. Pharm. 1863, 414; J. pr. Chem. LXXXIX, 446; Chem. Centr. 1863, 767; Zeitschr. anal. Chem. II, 364; Chem. News VIII, 90. — (2) Vgl. Jahresber. f. 1851, 618. — (3) J. pr. Chem. XC, 399; im Ausz. Chem. Centr. 1864, 504. — (4) Jahresber. f. 1861, 818.

Thonerde. langsam in Orange übergeht. In einer Flüssigkeit, welche keine die Carminsäure zersetzenden Körper enthält, können an dem Eintreten und der längeren Dauer der reinen Carminfarbe noch 0,000005 Grm. Thonerde nachgewiesen werden. Luckow ermittelte mittelst dieser Reaction, dafs die Thonerde durch zweifach-kohlens. Natron und kohlens. Ammoniak fast vollständig, durch einfach-kohlens. Natron aber nur theilweise gefällt wird. Mit Ammoniak und Schwefelammonium ist die Fällung um so vollständiger, je geringer der Ueberschufs an Ammoniak und je gröfser der des gelben Schwefelammoniums ist und je länger man stehen läfst. Durch Ammoniak und kohlens. Ammoniak wird die Thonerde ebenfalls völlig niedergeschlagen, wenn man die Flüssigkeit bis zum Eintritt der neutralen Reaction im Sieden erhält. Bezüglich des von Luckow noch angegebenen Verhaltens verschiedener Metallsalze gegen die Cochenilletinctur verweisen wir auf die Abhandlung.

R. Fittig (1) beobachtete, dafs die Trennung der Thonerde von Kalk und Magnesia nach dem Verfahren von Rose (2) nicht vollständig gelingt, wenn die mit Salmiak und Ammoniak versetzte Lösung länger gekocht wird, als zur Austreibung des freien Ammoniaks nöthig ist. Die vom Niederschlag abfiltrirte Flüssigkeit zeigt dann (in Folge theilweiser Zersetzung des Salmiaks) eine ziemlich stark saure Reaction und giebt auf Zusatz von Ammoniak wieder einen geringen Niederschlag von Thonerde.

Beryllerde. Ch. A. Joy (3) hat die bis jetzt vorgeschlagenen Methoden zur Aufschliefsung von Beryll und zur Trennung der Beryllerde von Thonerde einer Prüfung unterworfen. Er hält das nachstehende Verfahren für das zweckmäfsigste :

(1) In der S. 174 angef. Abhandl. — (2) Jahresber. f. 1860, 639. — (3) Sill. Am. J. [2] XXXVI, 83; Chem. News VIII, 183, 197 (enthält, sammt der betreffenden Literatur, eine Aufzählung sämmtlicher beryllerdehaltigen Mineralien); im Ausz. J. pr. Chem. XCII, 229.

der gepulverte Beryll wird mit 2 Th. kohlens. Kali in der Rothglühhitze geschmolzen, die erkaltete Masse mit concentrirter Schwefelsäure zersetzt und nach Verjagung des Säureüberschusses die Kieselsäure abgeschieden. Das wiederholt verdampfte Filtrat läfst man 24 Stunden stehen, trennt dann die gebildeten, fast die ganze Menge der Thonerde enthaltenden Alaunkrystalle und giefst die concentrirte Mutterlauge in eine heifs gesättigte Lösung von kohlens. Ammoniak. Der ungelöst bleibende Theil wird nochmals mit kohlens. Ammoniak und zuletzt zur Trennung des Eisenoxyds von der Thonerde mit Aetzkali behandelt. Zum Aufschliefsen des Berylls eignen sich noch : Behandlung mit Flufssäure und Schmelzen mit Fluorkalium, Fluorammonium oder Bleioxyd; weniger zweckmäfsig sind, obwohl der Beryll dabei vollständig zersetzt wird : Glühen mit Kohle im Chlorstrom, Schmelzen mit $^1/_2$ Th. Kalk oder heftiges Glühen mit Braunstein und Zersetzen der Masse mit concentrirter Schwefelsäure. Die Trennung der Beryllerde von Thonerde gelingt nicht (oder nur unvollständig) durch Kochen der verdünnten alkalischen Lösung oder durch Behandlung der neutralen Lösung beider mittelst kohlens. Baryt, schwefliger Säure, unterschwefligs. Natron, essigs. Natron und ameisens. Ammoniak. Auch die Zersetzung der salpeters. oder schwefels. Salze in höherer Temperatur ist zur Scheidung nicht anwendbar. Beryllerde.

Fr. Stolba (1) gründet auf die der Gleichung $KFl, SiFl_2 + 2KO = 3KFl + SiO_2$ entsprechende Zersetzung des Kieselfluorkaliums eine volumetrische Bestimmung der Kieselflufssäure und der Kieselfluoralkalimetalle. Man versetzt die zum Sieden erhitzte Lösung von etwa 0,5 Grm. der Verbindung in 200 bis 300 CC. Wasser mit Normalalkalilauge bis zum Eintreten einer Kieselfluorverbindungen.

(1) J. pr. Chem. LXXXIX, 129; Zeitschr. anal. Chem. II, 396; Chem. Centr. 1864, 485; Bull. soc. chim. V, 561.

alkalischen Reaction; freie Kieselflufssäure wird mit der Normalkalilauge in der Siedehitze übersättigt und der Ueberschufs an letzterer mit gleichwerthiger Säure zurücktitrirt.

Titansäure.

Zur Nachweisung und Bestimmung des Titans im Roheisen empfiehlt E. Riley (1), eine gröfsere Menge (etwa 15 Grm.) des letzteren durch Salzsäure vollständig zu zersetzen, nach beendigter Einwirkung mit mehr Salzsäure zum Sieden zu erhitzen und das Ungelöste auf einem gewogenen Filtrum zu sammeln. Durch Behandlung mit Kalilauge wird diesem Rückstand die Kieselsäure entzogen, die kalische Flüssigkeit sorgfältig, zuerst mit Wasser, dann mit Salzsäure und zuletzt abermals mit Wasser abgewaschen und das Filter nebst Inhalt bei 120° getrocknet und gewogen. Alles vorhandene Titan findet sich nach Riley in diesem Graphitrückstand und bleibt nach der Verbrennung desselben als hellbräunlich gefärbte Titansäure zurück, die durch Aufschliefsen mit saurem schwefels. Kali und geeignete weitere Behandlung rein erhalten wird.

Wolframsäure.

C. Rammelsberg (2) hat gezeigt, dafs das von H. Rose und Dexter (3) zur Trennung von Zinnoxyd und Wolframsäure angegebene Verfahren durch Glühen beider im Wasserstoffstrom und Behandeln des gewogenen Rückstands mit Salzsäure zur Lösung des metallischen Zinns nur unter der Voraussetzung anwendbar ist, wenn bei der Reduction in sehr starker Hitze (wobei sich indessen stets Zinn verflüchtigt) auch das Wolfram zu Metall reducirt wird. Besser gelingt die Trennung, wenn man das Gemenge von Wolframsäure mit Zinnoxyd wiederholt und bis keine Gewichtsabnahme mehr stattfindet mit 6 bis 8 Th.

(1) Chem. Soc. J. [2] I, 391; Chem. News VIII, 288; Sill. Am. J. [2] XXXVII, 126; Chem. Centr. 1864, 230. — (2) Pogg. Ann. CXX, 66; Chem. Centr. 1864, 256; Zeitschr. anal. Chem. III, 141; Bull. soc. chim. VI, 358; Chem. News IX, 25. — (3) Jahresber. f. 1854, 731.

Salmiak glüht. Damit hierbei an der äufseren Tiegelwand sich kein Zinnoxyd ansetzt, bringt man den bedeckten Tiegel in einen gröfseren gleichfalls bedeckten und erhitzt ziemlich rasch. Die rückständige Wolframsäure wird dann noch an der Luft geglüht.

Nach C. D. Braun (1) färben sich die braunen oder blauen salzs. Lösungen der niedrigeren Oxyde des Molybdäns auf Zusatz von Schwefelcyankalium allmälig carminroth, während die Lösung der Molybdänsäure in Salzsäure damit nur gelb wird. Fügt man jedoch einer selbst sehr verdünnten Lösung von Molybdänsäure ein Körnchen reines Zink, dann einige Tropfen einer concentrirten Lösung von Schwefelcyankalium und schliefslich etwas Salzsäure oder Schwefelsäure zu, so färbt sie sich ebenfalls (indessen nur vorübergehend) carminroth. Es läfst sich in dieser Weise noch $^{1}/_{300000}$ Molybdänsäure nachweisen. Das hierbei entstehende Schwefelcyanmolybdän ist mit dunkelcarminrother bis rothgelber Farbe leicht in Aether löslich, aber unlöslich in Chloroform oder Schwefelkohlenstoff. Bei Anwesenheit von Eisenoxyd oder Untersalpetersäure, welche die Empfindlichkeit dieser Reaction namentlich in verdünnter Lösung beeinträchtigen, erhitzt man mit Salzsäure und fügt dann etwas Phosphorsäure zu, wodurch die durch die genannten Körper (aber nicht die durch das Molybdän) bedingte rothe Färbung verhindert wird. Molybdänsäure.

A. Guyard (2) gründet eine volumetrische Bestimmungsweise des Mangans auf die Thatsache, dafs in einer Lösung von Manganoxydulsalzen (welche alle anderen Metalle als höhere Oxyde enthält) durch übermangans. Kali, unter Entfärbung des letzteren, ein violettbrauner, in verdünnten unorganischen Säuren unlöslicher Niederschlag Mangan.

(1) Zeitschr. anal. Chem. II, 36; J. pr. Chem. LXXXIX, 125; im Ausz. Chem. Centr. 1863, 784; Bull. soc. chim. V, 553. — (2) Bull. soc. chim. VI, 89; Chem. News VIII, 292; IX, 13; im Ausz. J. pharm. [3] XLV, 409; Chem. Centr. 1864, 339.

Mangan. von der constanten Zusammensetzung MnO_2, HO entsteht. Er betrachtet diesen Niederschlag mit der Formel $3MnO, Mn_2O_7 = 5MnO_2$ als übermangans. Manganoxydul und giebt für seine Bildung die Gleichung :



$$3\,MnO, A + KO, Mn_2O_7 = KO, A + 2\,A + 3\,MnO, Mn_2O_7.$$

Man löst 1 bis 2 Grm. der Manganverbindung in der Siedehitze in Königswasser, bringt die nahezu mit einem Alkali neutralisirte Lösung mit siedendem Wasser auf ein Liter und läfst, indem man die Temperatur auf 80° erhält, die titrirte Lösung des übermangans. Kali's zufliefsen, bis die überstehende Flüssigkeit auch nach dem Umrühren eine röthliche Farbe behält. Die Titerstellung des übermangans. Kali's geschieht mit reinem Manganvitriol in der Art, dafs 30 CC. Lösung etwa 1 Grm. Metall entsprechen. — Auch die Trennung des Mangans von Alkalien und alkalischen Erden, von Nickel, Kobalt und Uran läfst sich mittelst des übermangans. Kali in der angedeuteten Weise ausführen, indem man den kleinen Ueberschufs des letzteren mittelst Ammoniak zerstört. Bei Anwendung einer nicht titrirten Lösung wird der Niederschlag geglüht und $^3/_5$ seines Gewichts auf Mangan berechnet. — Guyard giebt ferner an, dafs je drei Verbindungen von Manganoxydul mit Uebermangansäure und Mangansäure existiren mit nachstehenden Formeln :

Uebermangans. Manganoxydul	Mangans. Manganoxydul
$Mn_7O_{12} = 5\,MnO, Mn_2O_7$	$Mn_6O_8 = 5\,MnO, MnO_3$
$Mn_6O_{11} = 4\,MnO, Mn_2O_7$	$Mn_5O_7 = 4\,MnO, MnO_3$
$Mn_5O_{10} = 3\,MnO, Mn_2O_7$	$Mn_4O_6 = 3\,MnO, MnO_3$.

Die übermangans. Salze bilden sich beim Vermischen von 1 Aeq. übermangans. Kali mit 5, 4 oder 3 Aeq. eines Manganoxydulsalzes, das letzte indessen nur bei 70 bis 80°. Sie sind sammtartig braunviolett, gehen bei schwachem Glühen in Manganoxyd und in der Rothglühhitze bei Luftabschlufs in orangegelbes, bei Luftzutritt in rothes Manganoxydoxydul, Mn_3O_4, über, ohne dafs hierbei das gelbe Oxyd das Gewicht ändert. Bei heftigem und längerem

Glühen bleibt fast reines Manganoxydul; im Wasserstoffstrom entsteht zuerst ein Gemenge von Manganoxydul mit gelbem Oxydoxydul, dann reines Oxydul. Die mangans. Salze des Manganoxyduls werden ebenfalls durch Vermischen von 1 Aeq. mangans. Kali mit 5, 4 oder 3 Aeq. eines Manganoxydulsalzes erhalten; sie sind als Hydrate braunschwarz oder braunroth. Guyard nimmt hiernach nur drei Oxyde des Mangans an: Manganoxydul, Mangansäure und Uebermangansäure; alle anderen intermediären Oxyde sind Salze.

Blondlot (1) macht darauf aufmerksam, dafs sich in dem Apparate von Marsh bei Anwesenheit einer löslichen Arsenverbindung kein gasförmiger Arsenwasserstoff bilde, wenn die Flüssigkeit oder die angewendete Säure selbst nur geringe Mengen von Salpetersäure enthält. Es schlagen sich in diesem Fall auf dem (reinen) Zink braune, in Säuren unlösliche Flocken von festem Arsenwasserstoff, As_2H, nieder (2). Enthält das Zink auch nur wenig eines anderen Metalls (Blei oder Zinn), oder sind organische Materien zugegen, so findet die Bildung des festen Arsenwasserstoffs in geringerem Mafse oder gar nicht mehr statt. Blondlot hebt hervor, wie in Folge dieses übrigens schon bekannten Verhaltens durch eine Complication von Umständen bei gerichtlichen Untersuchungen Irrthümer begangen werden können. — Eine Lösung von salpeters. Silber, durch welche Arsenwasserstoff geleitet wurde, setzt, nach der Ausfällung des Silbers mit Kochsalz mit einigen Tropfen Salpetersäure angesäuert, auf einer Platte von reinem Zink leicht erkennbare Flocken von festem Arsenwasserstoff ab. Arsen.

(1) Ann. ch. phys. [3] LXVIII, 186; J. pharm. [3] XLIV, 486; Compt. rend. LVII, 596; Instit. 1863, 323; Rép. chim. appliquée V, 483; Dingl. pol. J. CLXX, 359; Chem. Centr. 1864, 335. — (2) Vgl. hierüber auch R. Fresenius (Zeitschr. anal. Chem. II, 389 und III, 145).

Arsen.

W. Odling (1) empfiehlt zur Nachweisung des Arsens im Kupfer, einige Grane des letzteren mit überschüssiger Salzsäure und einer Menge von Eisenchlorid, welche das doppelte Gewicht des Kupfers an Eisen enthält, zur Trockne zu destilliren, wo alles Arsen in das Destillat übergeht. Eisenchlorid selbst wird bei wiederholtem Verdampfen mit Salzsäure ganz arsenfrei.

G. C. Wittstein (2) bestätigt die Angabe von H. Rose (3), dafs die arsens. Ammoniak-Magnesia bei anfänglich vorsichtigem, dann bis fast zum Glühen des Tiegels verstärktem Erhitzen den ganzen Wasser- und Ammoniakgehalt verliert und in arsens. Magnesia, 2 MgO, AsO_5, übergeht. Er empfiehlt diese Behandlung des Niederschlags als schnellste und sicherste Bestimmungsweise des Arsens.

Antimon.

F. Kefsler (4) hat die früher (5) von Ihm beschriebenen Methoden zur Bestimmung des Antimonoxydes und der arsenigen Säure, welche auf der Anwendung von Chromsäure und Eisenoxydulsalzen in saurer Lösung beruhen, durch neue umfassende Untersuchungen gegen die Einwände sicher gestellt, welche in Bezug auf die Genauigkeit derselben erhoben waren (6). Wir können hier nur die folgenden Sätze mittheilen, in welchen Derselbe die Ergebnisse Seiner auf die Einwirkung der genannten Substanzen, wie auf das Verhalten der Uebermangansäure zu

(1) Chem. Soc. J. [2] I, 247; Chem. News VIII, 27; J. pr. Chem. XCI, 48; Chem. Centr. 1863, 960; Zeitschr. anal. Chem. II, 388. — (2) Zeitschr. anal. Chem. II, 19; Chem. Centr. 1863, 1040. — (3) In der im Jahresber. f. 1862, 594 citirten Abhandl. — (4) Pogg. Ann. CXVIII, 17; im Ausz. Chem. Centr. 1863, 448; Zeitschr. anal. Chem. II, 383; Bull. soc. chim. VI, 22. Kefsler's Abhandl. hat Lenssen zu Bemerkungen veranlafst (Zeitschr. anal. Chem. II, 169), welche von Kefsler erwiedert wurden (Zeitschr. anal. Chem. II, 260). — (5) Jahresber. f. 1855, 765. — (6) Vgl. Jahresber. f. 1859, 655; Mohr's Lehrbuch der chem.-analyt. Titrirmethode (1. Aufl.), 371; Fresenius' Anleitung zur quantitativen chem. Analyse (4. Aufl.) 264, 273, 768.

Antimon.

Eisenoxydul, arseniger Säure und Antimonoxyd bezüglichen Versuche zusammenfaſst. — 1. Eisenoxydul und Chromsäure zersetzen sich in schwefels. wie in salzs. Lösung und bei den verschiedensten Verdünnungen in constantem Verhältniſs. — 2. Arsenige Säure wird durch Chromsäure in schwefels. oder salzs. Lösung bei genügendem Säuregehalte (die vorhandene freie Salzsäure von 1,12 spec. Gew. muſs z. B. mindestens $^1/_6$ des Flüssigkeitsvolums betragen) durch einen kleinen Ueberschuſs von Chromsäure, welcher durch Eisenoxydulsalz zurückzutitriren ist, in kurzer Zeit ($^1/_2$ Minute) vollständig oxydirt. Bei groſser Verdünnung ist längere Einwirkung oder ein gröſserer Ueberschuſs von Chromsäure nöthig. — 3. Ebenso verhält sich Antimonoxyd; nur oxydirt es sich schneller in concentrirter, langsamer in verdünnter Lösung. Die Resultate werden am sichersten, wenn die Flüssigkeit etwa gleiche Volume Salzsäure und Wasser enthält. — 4. Arsenige Säure und Antimonoxyd werden in salzs. Lösung nicht merklich durch den Sauerstoff der Luft oxydirt. — 5. Eisenoxydul und Uebermangansäure zersetzen sich nur in schwefelsaurer Lösung in constantem, von der Verdünnung wenig abhängigem Verhältniſs; in salzs. Lösung findet eine durch Zusatz schwefels. Salze nur theilweise zu beseitigende, mit der Verdünnung wechselnde Einwirkung zwischen Salzsäure und Uebermangansäure statt (1). — 6. Arsenige Säure wird durch Uebermangansäure vollständiger und schneller als durch Chromsäure oxydirt, wobei die Uebermangansäure theilweise und zwar in Mengen, welche von der Concentration der Lösung und anderen Einflüssen abhängen, in Manganoxyd übergeht, weſshalb sich die Reaction nicht zur volumetrischen Bestimmung des Arsens eignet; bei Gegenwart von freier Schwefelsäure ist die Bestimmung jedoch durch doppeltes Zurücktitriren mit Eisenoxydulsalz und Uebermangansäure

(1) Vgl. Jahresber. f. 1862, 602.

Antimon. ausführbar. — 7. Antimonoxyd und Uebermangansäure setzen sich in salzs. Lösung vollständig zu Antimonsäure und Manganoxydul um, wenn die Flüssigkeit auf 5 Vol. Wasser mindestens 1 bis 2 Vol. Salzsäure enthält. — 8. Gegenwart von erheblichen Mengen von Weinsäure stört alle diese Vorgänge, besonders die Umsetzung zwischen Chromsäure und Eisenoxydul (vgl. S. 124); der geringe Gehalt an Weinsäure, wie er sich im Brechweinstein und analogen Salzen findet, bleibt jedoch auf die Oxydation des Antimonoxydes durch Uebermangansäure in genügend saurer Lösung ohne Einfluſs.

Zur volumetrischen Bestimmung des Antimons giebt Guyard (1) das nachstehende Verfahren an, welches darauf beruht, daſs das von allen fremden Metallen befreite Antimonoxyd in verdünnter, sehr saurer Lösung durch übermangans. Kali in Antimonsäure übergeführt wird. Man bringt 1 bis 1½ Grm. der zu prüfenden Antimonverbindung in Lösung, übersättigt mit Ammoniak und gelbem Schwefelammonium und löst das aus dem Filtrat durch verdünnte Salzsäure abgeschiedene Schwefelantimon in concentrirter Salzsäure. Die mit etwas Weinsäure versetzte Lösung wird filtrirt, nach der Entfernung des Schwefelwasserstoffs auf etwa 1 Liter verdünnt und dann mit einer Lösung von übermangans. Kali bis zum Auftreten der rothen Färbung titrirt. Der Werth dieser Lösung ist vorher mit reinem Schwefelantimon oder besser Brechweinstein in der Art festzustellen, daſs etwa 30 CC. 1 Grm. Antimon entsprechen. (Vgl. hiermit auch die vorstehenden Angaben von Keſsler.)

Brechweinstein. C. Claus (2) benutzt das Eisenchlorid als Reagens auf Brechweinstein, sofern ein Tropfen desselben in einer sehr verdünnten Brechweinsteinlösung einen citrongelben,

(1) In der S. 679 angef. Abhandl. — (2) Russ. Zeitschr. Pharm. I, 301; Zeitschr. anal. Chem. II, 441.

im Ueberschufs das Fällungsmittel löslichen Niederschlag erzeugt. In concentrirter Lösung bewirkt Eisenchlorid nur eine gelbe Färbung, keine Fällung.

Blei. (Schwefelsäure, Phosphorsäure.)

Zur volumetrischen Bestimmung des Bleis empfiehlt H. Schwarz (1) die Ausfällung mit einer Lösung von zweifach-chroms. Kali, welche im Liter 14,730 Grm. Salz enthält und von der jeder CC. 0,0207 Grm. Blei entspricht. Das Ende der Fällung wird durch eine Tüpfeloperation mittelst salpeters. Silber erkannt. Man neutralisirt die salpeters. Lösung des Bleis nahezu mit Ammoniak oder kohlens. Natron, setzt einen Ueberschufs von essigs. Natron zu und läfst dann aus der Bürette die Lösung des chroms. Salzes zufliefsen, bis der Niederschlag sich rasch abzusetzen beginnt. Von diesem Zeitpunkt an wird unter Umrühren jedesmal nur 2 bis 3 Tropfen chroms. Kali zugefügt, indem man nach jedem Zusatz einen Tropfen der überstehenden geklärten Flüssigkeit auf einer Porcellanfläche mit einem Tropfen einer neutralen Silberlösung in Berührung bringt, wo bei einem kleinen Ueberschufs an chroms. Kali sofort eine deutliche rothe Färbung entsteht. Für diesen Ueberschufs wird von dem verbrauchten chroms. Kali 0,1 CC. abgezogen. Nimmt die Flüssigkeit vor dem Eintreten der Silberreaction eine gelbliche Färbung an, so fehlt es an essigs. Natron. In diesem Falle hat man etwas mehr von diesem Salz und aufserdem noch 1 CC. einer Lösung von salpeters. Blei zuzusetzen, welche in 1 CC. 0,0207 Grm. Blei enthält. Nach Beendigung der Operation ist für diesen Bleizusatz das entsprechende Vol. (1 CC.) von dem verbrauchten chroms. Kali in Abzug zu bringen. Von fremden Metallen bietet nur die Anwesenheit des Wismuths noch zu beseitigende Schwierigkeiten. Kupfer, Cadmium, Zink, Eisen, Kobalt u. s. w. stören die Bestimmung nicht; Eisenoxydul ist vorher in Oxyd überzuführen.

(1) Dingl. pol. J. CLXIX, 284; im Ausz. Zeitschr. anal. Chem. II, 378, 392; Chem. News VIII, 207.

Blei. (Schwefelsäure, Phosphorsäure.) Bei Bleisalzen, welche (wie phosphors. oder arsens. Blei) nicht in Essigsäure löslich sind, ist das Verfahren nicht anwendbar. — Schwarz gründet ferner auf vorstehende Bleibestimmung eine Methode zur volumetrischen Ermittelung der Schwefelsäure und der Phosphorsäure. Zur Bestimmung der *Schwefelsäure* ist, aufser der oben erwähnten $^1/_{10}$ normalen Lösung von chroms. Kali, eine dieser gleichwerthige $^2/_{10}$ normale Lösung von salpeters. Blei (33,1 Grm. im Liter enthaltend) erforderlich. Die Lösung des schwefels. Salses wird mit so viel der Bleilösung versetzt, dafs noch etwas Blei ungefällt bleibt, sodann das niedergefallene schwefels. Blei abfiltrirt, ausgewaschen und der Rest des Bleis im Filtrat nach Zusatz von essigs. Natron in der oben beschriebenen Weise ermittelt. Da das schwefels. Blei sich leicht absetzt, so kann man auch das Gemisch des schwefels. Salzes und der Bleilösung in einem graduirten Gefäfs auf ein bestimmtes Volum bringen und von der geklärten Flüssigkeit einen aliquoten Theil zur Bestimmung des noch gelösten Bleis verwenden. Chlormetalle sind vorher durch Verdampfen mit Salpetersäure zu zerstören. Salze, welche (wie salpeters. oder essigs. Ammoniak) die Löslichkeit des schwefels. Bleis in Wasser erhöhen, bedingen eine Ungenauigkeit der Methode und eben so verliert dieselbe bei Anwesenheit von Phosphorsäure oder Arsensäure ihre Einfachheit. — Zur Bestimmung der *Phosphorsäure* sind dieselben Lösungen verwendbar. Phosphors. Alkalien werden unmittelbar, phosphors. alkalische Erden nach dem Auflösen in wenig Salpetersäure mit einem Ueberschufs der Bleilösung und dann mit überschüssigem essigs. Natron versetzt. Der flockige Niederschlag von phosphors. Blei, $3\,PbO, PO_5$, wird nach dem Absitzen abfiltrirt, ausgewaschen und im Filtrat der Rest des Bleis wie bei der Schwefelsäure bestimmt. Für jeden CC. der $^2/_{10}$ normalen Bleilösung bringt man 0,004733 ($^2/_3$ von 0,0071) Grm. Phosphorsäure in Rechnung. Bei Anwesenheit von Eisenoxyd oder Thonerde fallen diese

Basen auf Zusatz von essigs. Natron als phosphors. Salze nieder; sie sind abzufiltriren und im Filtrat die Hauptmasse der Phosphorsäure zu bestimmen. Schwefelsaure Magnesia oder Kalk sind vorher in der Siedehitze mit kohlens. Natron zu zersetzen; in dem ausgewaschenen Niederschlag wird nach der Lösung in Salpetersäure oder Essigsäure die Phosphorsäure, im Filtrat die Schwefelsäure bestimmt. Die Bestimmung der Phosphorsäure im Harn wird nur dann hinlänglich genau, wenn dieselbe vorher durch Chlorcalcium und kohlens. Natron ausgefällt wird. — Fr. Mohr (1) wendet zur Fällung der Phosphorsäure nach dem vorstehend beschriebenen Verfahren eine $^{3}/_{10}$ Lösung von salpeters. Blei (im Liter 46,671 Grm. Salz enthaltend; 1 CC. = 0,00714 PO_5) und eine gleichwerthige von chroms. Kali (im Liter 22,138 Grm. enthaltend) an. Er macht darauf aufmerksam, daſs die Silberlösung als Indicator für Chromsäure nur in neutralen Flüssigkeiten aber nicht mehr bei Anwesenheit von freier Säure (selbst Essigsäure) sehr empfindlich ist. Die Methode gebe nur mit phosphors. Alkalien genaue Resultate, weniger mit phosphors. Erden, zu deren Lösung ein Uebermaſs von Essigsäure erforderlich ist.

Blei. (Schwefelsäure, Phosphorsäure.)

W. B. Herapath (2) giebt an, daſs ein Thalliumgehalt des Wismuths sich im Dunkeln an der grünen Wasserstoffflamme, sowie an einem röthlichbraunen Absatz erkennen lasse, welchen das thalliumhaltige Wasserstoffgas in einer glühenden Glasröhre liefere. W. Crookes (3) (welcher, wie schon S. 246 erwähnt, das Vorkommen des Thalliums im Wismuth bestätigt) bezweifelt die Existenz eines Thalliumwasserstoffs, sofern das Thallium durch Zink vollkommen gefällt werde und auch beim Auflösen von Legirungen beider sich mit Wasserstoff nicht verbinde.

Thallium.

(1) Zeitschr. anal. Chem. II, 253. — (2) In der S. 236 angef. Abhandl. — (3) Chem. News VII, 109, 133, 145, 194, 218; Chem. Centr. 1863, 396.

Thallium. Dagegen werde rothglühendes Thallium durch einen Wasserstoffstrom mechanisch fortgerissen und ertheile dem letzteren die Eigenschaft, mit glänzender grüner Flamme zu brennen und an kalten Flächen ein braunes Pulver oder einen Spiegel abzusetzen. Dieser Spiegel färbe sich mit Schwefelammonium nur dunkler, mit Joddämpfen bleibend gelb und löse sich leicht in wässerigem Chlorkalk. In einer stark erhitzten Glasröhre setze das thalliumhaltige Wasserstoffgas nichts an der Glaswand ab. Zur Nachweisung des Thalliums im Wismuth empfiehlt Crookes, die verdünnte Lösung mit einem geringen Ueberschufs an kohlens. Natron und mit etwas reinem Cyankalium zu versetzen und nach gelindem Erwärmen zu filtriren. Enthielt das Wismuth nur $^1/_{100000}$ Thallium, so entsteht auf Zusatz einiger Tropfen Schwefelammonium in dem Filtrat dunkelbraunes Schwefelthallium, das sich nach und nach flockig zusammenballt und mittelst des Spectralapparats näher zu prüfen ist. Dem kohlens. Wismuth kann das Thallium durch Digestion mit Cyankalium (weniger vollständig mit kohlens. Natron) leicht entzogen werden. — Zur Trennung des Thalliums vom Kupfer versetzt Crookes die saure Lösung beider mit einem Ueberschufs an Ammoniak und dann (ohne etwa ausgeschiedenes braunes Thalliumoxyd abzufiltriren) mit Cyankalium bis zur Entfärbung. Aus der einige Zeit erwärmten klaren Flüssigkeit wird nun durch einige Tropfen Schwefelammonium das Thallium als Schwefelmetall abgeschieden. Oder man vermischt die Lösung mit einem Ueberschufs an schwefliger Säure und Jodkalium und behandelt den ausgewaschenen Niederschlag bei Luftzutritt mit Ammoniak, wo nur gelbes Jodthallium ungelöst bleibt. — Neben Cadmium erkennt man das Thallium an der Fällung von (mittelst des Spectroscops zu prüfenden) chroms. Thalliumoxyd, wenn man die mit etwas chroms. Kali versetzte und mit Ammoniak übersättigte Lösung zum Sieden erhitzt. — Zur Trennung von Eisen wird die Lösung der Schwefelmetalle mit schwefliger

Säure erwärmt und das Thallium mittelst Jodkalium gefällt. Die käufliche Salzsäure enthält öfters etwas Thallium, welches sich leicht nachweisen läfst, indem man eine gröfsere Menge mit Ammoniak übersättigt, nach Zusatz von etwas Schwefelammonium erwärmt und das ausgeschiedene Schwefelmetall mittelst des Spectroscops untersucht. Thallium.

Nach E. Willm (1) kann das Thallium ähnlich wie das Eisen mittelst übermangans. Kali volumetrisch bestimmt werden. Es mufs hierzu als Chlorür oder neben freier Salzsäure als Oxydsalz vorhanden sein und die Lösung darf in 500 CC. nicht mehr als 1 Grm. Metall enthalten; auch das übermangans. Kali ist verdünnter anzuwenden, als zur Eisenbestimmung. Die Titrirung des übermangans. Kali's läfst sich mit reinem Eisen, mit Thallium oder mit einem Thalliumsalz (dem Alaun z. B.) ausführen. 4 Aeq. Eisen (112 Th.) entsprechen hierbei 1 Aeq. Thallium (204 Th.), sofern das Thalliumchlorür, TlCl, bei der Oxydation in das Trichlorid, $TlCl_3$, übergeht und 1 Aeq. Thallium demnach dieselbe Sauerstoffmenge aufnimmt, wie 4 Aeq. Eisen. Man vermischt die wie angegeben verdünnte Lösung des Thalliumoxydsalzes mit einigen Tropfen Salzsäure und einigen Tropfen schwefliger Säure, erhitzt zum Sieden bis zum Verjagen der letzteren und setzt dann das übermangans. Kali zu, nachdem die Flüssigkeit etwas erkaltet ist.

Das von Th. J. Herapath (2) angegebene colorimetrische Verfahren zur Bestimmung des Eisens (auf der Färbung der Eisenoxydsalze durch Schwefelcyankalium beruhend) ist von J. Davies (3) nochmals als neu beschrieben worden. Eisen.

(1) Bull. soc. chim. V, 352; J. pharm. [3] XLIV, 283; Zeitschr. Chem. Pharm. 1863, 479; Chem. Centr 1864, 405; Zeitschr. anal. Chem. II, 370. — (2) Jahresber. f. 1852, 736. — (3) Chem. News VIII, 163; Chem. Centr. 1864, 288.

Eisen.

Fr. Mohr (1) hat die früher (2) beschriebene Methode zur volumetrischen Bestimmung des Eisenoxyds mittelst Jodkalium, Stärkelösung und unterschwefligs. Natron in der Art abgeändert, daſs Er die das Eisen nur als Oxyd enthaltende Lösung in einem verschlossenen Gefäſse mit einem Ueberschuſs von Jodkalium erwärmt und erst nach völligem Erkalten das abgeschiedene Jod unter Zusatz von Stärkelösung durch eine titrirte Lösung von unterschwefligs. Natron ausmiſst. Die Titerstellung des unterschwefligs. Natrons geschieht am zweckmäſsigsten mittelst zweifach-chroms. Kali, indem man 20 CC. einer (im Liter 4,919 Grm. enthaltenden) Lösung des Salzes in einer verschlossenen Flasche mit Salzsäure und Jodkalium erwärmt und das frei gewordene Jod durch das (auf das gleiche Vol. zu bringende) unterschwefligs. Natron bestimmt.

Roheisen und Stahl.

G. Lippert (3) hat das von Ihm bei der Analyse von Roheisen eingehaltene Verfahren ausführlich beschrieben. Dasselbe ist eine zweckmäſsige Combination im Wesentlichen bekannter Bestimmungsmethoden und nicht in kürzerem Auszug wiederzugeben, weſshalb wir auf die Abhandlung verweisen.

V. Eggertz (4) gründet ein Verfahren zur Bestimmung des gebundenen Kohlenstoffs im Stahl und Roheisen auf eine von Ihm gemachte Beobachtung, wonach beim Behandeln dieser Eisensorten mit Jod und Wasser ein Rückstand bleibt, welcher nach dem Trocknen bei 100° annähernd folgende Zusammensetzung habe :

Kohlenstoff	Jod	Wasser	Stickstoff	Schwefel	Summe
59,69	16,07	22,50	0,13	0,23	98,62.

Zur Ausführung des Verfahrens übergieſst man 1 Grm.

(1) Zeitschr. anal. Chem. II, 243; Chem. Centr. 1864, 476. — (2) Jahresber. f. 1859, 686. — (3) Zeitschr. anal. Chem. II, 39; Chem. Centr. 1863, 1061. — (4) Dingl. pol. J. CLXX, 350; Zeitschr. anal. Chem. II, 433; Chem. Centr. 1864, 494; Chem. News VII, 254; Bull. soc. chim. VI, 226.

des fein zertheilten Eisens mit 5 Grm. Jod und 5 CC. Wasser und sammelt nach 20stündigem Stehen in Eiswasser den ungelöst gebliebenen Theil auf einem gewogenen Filter. Er wird zuerst mit heifsem Wasser, dann nach 12stündiger Einwirkung der Luft mit heifser Salzsäure, zuletzt nochmals mit Wasser ausgewaschen, bei 95 bis 100° getrocknet und gewogen. Durch Verbrennen bestimmt man nun die Kieselerde und erfährt somit aus der Differenz die Menge der obigen, im Durchschnitt 60 pC. Kohlenstoff enthaltenden Verbindung sammt der des Graphits. Letzteren ermittelt man durch den Gewichtsverlust, den der beim Auflösen einer anderen Eisenprobe in siedender Salzsäure bleibende Rückstand durch Glühen erleidet. Ein zweites von Eggertz angegebenes (colorimetrisches) Verfahren beruht darauf, dafs sich Gufseisen oder Stahl in Salpetersäure mit um so dunklerer Farbe lösen, je mehr gebundenen Kohlenstoff sie enthalten. Man löst 0,1 Grm. des Eisens in der Wärme in Salpetersäure von 1,2 spec. Gew. und vergleicht die braune Farbe der Lösung bei gleicher Verdünnung mit der einer Lösung von Gufsstahl von bekanntem Gehalt an Kohlenstoff.

Schwefeleisen als Löthrohrreagens.

Um bei Löthrohrversuchen deutlichere Beschläge zu erhalten, wendet Fr. Stolba (1) reines (zinnfreies) Schwefeleisen an, das auf Kohle mit etwa dem gleichen Vol. der Probe zusammengeschmolzen wird.

Kobalt und Nickel.

L. Thompson (2) gründet eine Methode der Trennung von Kobalt und Nickel auf die von Ihm beobachtete Thatsache, dafs aus einer neutralen Lösung der Chlorüre beider Metalle (welche frei von Arsen, Antimon, Phosphorsäure, Magnesia, Thonerde, Kieselsäure und organischen Stoffen ist) bei Gegenwart eines grofsen Ueberschusses

(1) J. pr. Chem. XC, 461; Chem. Centr. 1864, 574. — (2) Aus dem Lond. Journ. of arts 1863, 65 durch Polytechn. Centr. 1863, 1223 in Chem. Centr. 1863, 955; Russ. Zeitschr. Pharm. II, 443; Dingl. pol. J. CLXX, 206; Rép. chim. appliquée V, 474.

von Chlorcalcium und Salmiak durch ebenfalls überschüssiges anderhalb-kohlens. Ammoniak in der Siedehitze nur kohlens. Kobaltoxyd (neben kohlens. Kalk) ausgefällt werde, während das Filtrat alles Nickel enthalte. Cl. Winkler (1) überzeugte sich indessen, daſs dieses Verfahren, welches Thompson für genauer als die bis jetzt bekannten Trennungsmethoden hält, höchstens für qualitative Zwecke verwerthbar ist und daſs bei Anwesenheit einer gröſseren Menge Nickel der Niederschlag auch viel von diesem Metall enthält.

Uran. Guyard (2) theilt zur volumetrischen Bestimmung des Uranoxyds nachstehendes Verfahren mit, welches darauf beruht, daſs saures phosphors. Manganoxyd in sauren Auflösungen von essigs. Uranoxyd-Ammoniak einen Niederschlag erzeugt, der erst nach vollendeter Fällung seine gelblichweiſse Farbe in gelbliches Rosenroth (durch Bildung von basisch-phosphors. Manganoxyd) umändert. Man löst 1 bis $1^1/_2$ Grm. der Uranverbindung in verdünnter Salpetersäure oder in Königswasser, übersättigt die Lösung mit kohlens. Ammoniak und verwandelt dann dieselbe unter Verdünnung auf ein Liter in saures essigs. Uranoxyd-Ammoniak. Bei Anwesenheit von Phosphor- oder Arsensäure ist das Uran vorher mit Schwefelammonium zu fällen. Die normale Lösung des phosphors. Manganoxyds wird dargestellt durch starkes Erhitzen von syrupartiger Phosphorsäure mit fein vertheiltem Manganoxyd bis zum Eintreten einer dunkelblauen Farbe, Verdünnen bis zu dem Punkt, daſs 30 CC. etwa 1 Grm. Uran entsprechen und Titriren mit reinem Uranoxydul oder Uranoxyd. — Guyard giebt noch an, daſs bei der Reduction von Uranoxydsalzen durch metallisches Zink auſser Uranoxydul zwei weitere niedrigere Oxydationsstufen entstünden, von denen

(1) J. pr. Chem. XCI, 109; Dingl. pol. J. CLXXII, 228; Chem. Centr. 1864, 639; Bull. soc. chim. VI, 459. — (2) In der S. 679 angef. Abhandl.

die eine, U_2O, hellgrüne Lösungen und ein ebenso gefärbtes Hydrat bilde; die Lösung der zweiten, Ur_3O_2, sei hyacinthroth, das Hydrat aber ebenfalls hellgrün. Aus einer Mischung von salpeters. Uranoxyd und -Silberoxyd wird durch Kali ein schmutziggraues Gemenge beider Oxyde gefällt; bringt man aber frischgefälltes Silberoxyd in eine Lösung von salpeters. Uranoxyd, so bildet sich eine unlösliche orangerothe Verbindung von der Formel AgO, $2 U_2O_3$. Erhitzt man eine Lösung von salpeters. Silberoxyd mit Uranoxyd oder besser mit Uranoxyd-Alkali, so entsteht eine der Formel AgO, $2 U_2O_5$ entsprechende Verbindung von Silberoxyd mit einer höheren Oxydationsstufe des Urans, der Uransäure.

C. Künzel (1) hat ein Verfahren zur volumetrischen Bestimmung von Kupfer, Zink und Nickel beschrieben, welches davon ausgeht, daſs frisch gefälltes Schwefelzink sich (unter Ausfällung von Schwefelkupfer) in einer nur $^1/_{1000}$ Metall enthaltenden ammoniakalischen Kupferlösung bräunt, daſs Schwefelzink wie Schwefelnickel in heiſser ammoniakalischer Kupferlösung sich sogleich zersetzen und daſs eine nur $^1/_{20000}$ Schwefelnatrium enthaltende Lösung noch deutlich auf Nitroprussidnatrium oder ammoniakalische Silberlösung reagirt. Die erforderliche Schwefelnatriumlösung wird durch Uebersättigen von kohlensäurefreiem Aetznatron mit Schwefelwasserstoff, Verjagen des Ueberschusses an letzterem durch Erhitzen und Verdünnen bis zu dem Punkte bereitet, daſs 1 CC. derselben etwa 0,01 Grm. Kupfer oder Nickel entspricht. Zur Titrirung dieser Lösung für Kupfer wird eine verdünnte ammoniakalische Kupferlösung von bekanntem Gehalt in der Siedehitze mit der Schwefelnatriumlösung versetzt, bis feuchtes Schwefelzink von einem Tropfen der Flüssigkeit nicht mehr ge- Kupfer. (Nickel, Zink.)

(1) J. pr. Chem. LXXXVIII, 486; Dingl. pol. J. CLXX, 204; Chem. Centr. 1863, 748; Zeitschr. anal. Chem. II, 373; Russ. Zeitschr. Pharm. II, 441; Chem. News VIII, 88.

Kupfer. (Nickel, Zink.)

bräunt wird (1). Für Nickel titrirt man die Schwefelnatriumlösung, indem man einer ammoniakalischen Nickellösung so viel derselben zusetzt, bis ein von Filtrirpapier aufgesogener, klarer Tropfen der Flüssigkeit mit Nitroprussidnatrium sich röthet oder mit ammoniakalischer Silberlösung sich bräunt. Bei der in analoger Weise vorzunehmenden Feststellung auf Zink dient als Indicator (statt der ammoniakalischen Silberlösung) eine Lösung von Nickelchlorür. Zur Bestimmung von Kupfer und Nickel erhitzt man die eisenfreie und mit Ammoniak übersättigte Lösung der Erzprobe zum Sieden und tröpfelt so lange Schwefelnatrium zu, bis die Flüssigkeit nicht mehr auf Schwefelzink reagirt. Aus dem verbrauchten Volum berechnet sich das Kupfer. Durch weiteren Zusatz von Schwefelnatrium, bis zur Reaction der Flüssigkeit auf ammoniakalische Silberlösung, erfährt man das Nickel. In derselben Weise verfährt man mit einer Kupfer und Zink enthaltenden Lösung, nur dafs für letzteres als Indicator Chlornickel benutzt wird.

E. Millon und Commaille (2) empfehlen zur Bestimmung des Kupfers, das mit Kali gefällte und mit heifsem Wasser gewaschene Oxyd, nach dem Einäschern des Filters, in einem Platinschiffchen mit Wasserstoff zu reduciren und das Metall zu wägen.

Zur Nachweisung des Kupfers auf trockenem Wege neben viel Alkalisalzen erhitzt Fr. Stolba (3) die mit $^1/_3$ Salmiak gemengte und mit Salzsäure befeuchtete Probe

(1) Zur Darstellung des für obige Zwecke erforderlichen Schwefelzinks erhitzt man eine ammoniakalische Zinklösung mit etwas Schwefelzink (zur Entfernung von Blei) und vermischt dann das Filtrat mit einer zur vollständigen Fällung des Zinks ungenügenden Menge von Schwefelnatrium. — (2) Compt. rend. LVII, 145; J. pharm. [3] XLIV, 189; Bull. soc. chim. V, 552; Dingl. pol. J. CLXIX, 351; Zeitschr. anal. Chem. II, 375; Chem. News VIII, 100. — (3) J. pr. Chem. XC, 460; Chem. Centr. 1864, 640; J. pharm. [3] XLV, 551.

auf dem knäuelartig zusammengerollten Ende eines dünnen Eisendrahts im äufsersten Saum einer Spiritusflamme, wo die azurblaue Färbung der letzteren noch bei einem Gemenge eintritt, welches auf 3000 Th. Kochsalz 1 Th. Kupfer enthält.

R. Fresenius (1) verfährt zur Nachweisung und Bestimmung der das käufliche Quecksilber verunreinigenden Metalle in folgender Weise : Die in der Wärme bereitete Lösung von 100 Grm. des Metalls in der überschüssigen Salpetersäure wird (nach dem Abfiltriren von etwa ausgeschiedenem Zinnoxyd, Antimonoxyd oder Gold) mit 56 Grm. Schwefelsäure (verdünnt mit 120 Grm. Wasser) zur Trockne verdampft und die salpetersäurefreie, in Wasser vertheilte Salzmasse, nach dem Uebersättigen mit Ammoniak, mit einem Ueberschufs von gelbem Schwefelammonium 24 Stunden lang in gelinder Wärme digerirt. Man filtrirt nun ab, übersättigt das Filtrat mit Salzsäure und behandelt den nach mehrtägigem Stehen abgeschiedenen, zum grofsen Theil aus Schwefel bestehenden Niederschlag (nach dem Abfiltriren und Trocknen) mit Schwefelkohlenstoff. Bleibt ein Rückstand, so ist dieser nach bekannten Methoden auf Zinn, Antimon und Arsen zu untersuchen, nachdem er durch nochmalige Behandlung mit etwas Schwefelammonium von einem kleinen Gehalt an Schwefelquecksilber und Schwefelkupfer befreit ist. Die Hauptmasse des (mit schwefelammoniumhaltigem Wasser ausgewaschenen) Schwefelquecksilbers wird mit 50 CC. reiner Salpetersäure, 1 Grm. salpeters. Ammoniak und wenig Wasser zum Sieden erhitzt und das Filtrat durch Verdampfen mit Schwefelsäure, Vermischen mit Alkohol u. s. w. auf einen Gehalt an Blei, Silber, Wismuth, Kupfer, Cadmium, Zink und Eisen geprüft.

Quecksilber.

(1) Zeitschr. anal. Chem. II, 348; im Ausz. Chem. Centr. 1864, 495.

Quecksilber.

Jodquecksilber läfst sich nach H. Rose (1) zur Bestimmung des Metalls leicht und vollkommen durch Erhitzen mit Cyankalium zerlegen. Das mit 8 bis 10 Th. einer Mischung von 1 Th. Cyankalium und 2 Th. Kalk gemengte Quecksilberjodid wird in einer am hinteren Ende etwas Magnesit enthaltenden, vorn gebogenen und ausgezogenen Röhre erhitzt und das Quecksilber unter Wasser aufgefangen. Auch andere Quecksilberverbindungen können in dieser Weise genau analysirt werden. Durch Digestion von Quecksilberjodid mit überschüssigem salpeters. Silber, wie sie von Carius (2) empfohlen ist, erhält man nicht die richtige Menge Jodsilber, weil dasselbe, wie auch das Quecksilberjodid, in salpeters. Quecksilberoxyd etwas löslich ist. Quecksilberjodid wird durch Zinnchlorür nur langsam (und um so unvollständiger je saurer die Lösung) zu Metall reducirt; auch Jodkalium verhindert die Reduction. Durch metallisches Zink kann aber das Quecksilberjodid vollständig zersetzt werden.

J. Personne (3) gründet auf das, ursprünglich von Marozeau (4) zur Prüfung des Jodkaliums benutzte, später von J. Otto (5) und von Fr. Mohr (6) bezüglich seiner Anwendbarkeit näher untersuchte Verhalten des Jodkaliums zum Quecksilberchlorid, ein Verfahren zur volumetrischen Bestimmung des Quecksilbers. Es sind dazu zwei Lösungen erforderlich, welche bei gleichem Volum die eine 1 Aeq. Quecksilberchlorid, die andere 2 Aeq. Jodkalium enthalten. Giefst man, wie diefs bei der Methode

(1) Pogg. Ann. CXVIII, 165; Zeitschr. anal. Chem. II, 1; im Ausz. Chem. Centr. 1863, 507; Bull. soc. chim. VI, 25; Chem. News IX, 97. — (2) In der im Jahresber. f. 1860, 668 erwähnten Abhandl. — (3) Compt. rend. LVI, 951; J. pharm. [3] XLIII, 477; Bull. soc. chim. V, 274; Chem. News VIII, 112; Dingl. pol. J. CLXIX, 202; Zeitschr. Chem. Pharm. 1863, 381; Chem. Centr. 1863, 963; Zeitschr. anal. Chem. II, 381. — (4) Berzelius' Jahresber. XIII, 126. — (5) Ausführl. Lehrb. der Chem. (3. Aufl.) II [2], 110. — (6) Lehrb. der Titrirmethode (2. Aufl.), 386.

Quecksilber.

nothwendig ist, die Quecksilberlösung in die des Jodkaliums, so löst sich das entstehende Quecksilberjodid so lange wieder auf, bis ein dem der Jodkaliumlösung gleiches Vol. Quecksilberchlorid zugefügt ist: $HgCl + 2KJ = HgJ, KJ + KCl$. Die kleinste Menge überschüssigen Quecksilberchlorids erzeugt einen bleibenden rothen Niederschlag oder wenigstens eine rosenrothe Färbung. Die Jodkaliumlösung enthält 33,2 Grm. Salz im Liter; 10 CC. entsprechen 0,1 Grm. Quecksilber. Die Quecksilberlösung enthält 13,55 Grm. Quecksilberchlorid und 30 Grm. Chlornatrium im Liter; 10 CC. entsprechen ebenfalls 0,1 Grm. Quecksilber. Man kann auch beide Lösungen ohne Beeinträchtigung der Genauigkeit auf das 10fache verdünnen. Das Quecksilber mufs bei dieser Bestimmung als neutrales Chlorid vorhanden sein und andere Quecksilberpräparate sind demnach (am besten durch Chlor bei Gegenwart von ätzendem Alkali) in diese Form überzuführen.

Ruthen- und Rhodiumsalze als Reagentien.

C. Claus (1) empfiehlt, wie früher schon W. Gibbs (2), das Rutheniumsesquichlorür, Ru_2Cl_3, als Reagens auf salpetrigs. Salze. Das Ruthen bildet (wie auch Rhodium, Iridium, Eisen und Kobalt) mit salpetrigs. Alkalien schwerlösliche Doppelsalze von der Formel $3(MO, NO_3) + Ru_2O_3, 3NO_3$. Dieselben lösen sich leicht in einem Ueberschufs von salpetrigs. Salz und diese Lösung färbt sich auf Zusatz von etwas gelbem Schwefelammonium prachtvoll dunkelroth und später braun, ohne Fällung von Schwefelmetall. — Natrium-Rhodiumsesquichlorür, $3NaCl, Rh_2Cl_3$, 24HO, läfst sich als Reagens auf bors. Salze benutzen, sofern letztere beim Erhitzen damit einen gelben Niederschlag von Rhodiumsesquioxydul erzeugen, der alles Metall enthält. Dreibasisch-phosphors. Natron und kohlens. Alkalien verhalten sich ähnlich, aber es bleibt dann Rhodiumoxyd mit gelber Farbe in Lösung.

(1) Russ. Zeitschr. Pharm. I, 303. — (2) Jahresber. f. 1861, 328 und diesen Bericht S. 291.

Trocknen organischer Substanzen.

J. Gädicke (1) hat Versuche angestellt über die Verluste an fester Substanz, welche die Pflanzen beim langsamen Trocknen erleiden. Er fand, daſs in allen Fällen beim langsamen Trocknen ein (zum Theil durch Fortdauer des Vegetationsprocesses verursachter) Verlust an Trockensubstanz stattfindet und daſs somit die Pflanzen im getrockneten Zustande in ihrer festen Masse eine andere Zusammensetzung haben, als frisch. Wiederholtes Befeuchten, sowie Schimmelbildung, bedingen starke secundäre Verluste.

C. G. Reischauer (2) bewirkt das Trocknen organischer, leicht zusammenklebender Substanzen in der Art, daſs Er dieselben auf einer Schale in ein verschlieſsbares, mit Aether (oder auch Aetherdampf) gefülltes Gefäſs bringt, auf dessen Boden die wasserentziehende Substanz (Chlorcalcium, Aetzkalk, entwässerter Kupfervitriol) sich befindet. Gummi, Stärkekleister, Diastase bilden, in dieser Weise entwässert, lockere weiſse Massen. Pflanzentheile werden sehr spröde und zerbrechlich; thierische Substanzen behalten dagegen, wie dieſs schon Knapp (3) für die Lederhaut zeigte, ohne zusammenzukleben, ihre ursprüngliche Form und Beschaffenheit.

Elementaranalyse organischer Verbindungen.

S. Cloëz (4) beschreibt ein Verfahren zur Analyse organischer Substanzen, welches sich von dem gebräuchlichen im Wesentlichen darin unterscheidet, daſs das Verbrennungsrohr nicht von Glas, sondern von Eisen ist. Das eiserne Rohr hat eine Länge von 1,15 Meter und einen Durchmesser von 0,020 bis 0,022 Meter; es wird durch Glühen und Einleiten von Wasserdampf im Innern seiner ganzen Länge nach mit einer Oxydschichte überzogen und so in den mit Kohlen oder Gas geheizten Ver-

(1) Pogg. Ann. CXVIII, 606. — (2) Dingl. pol. J. CLXX, 51. — (3) Jahresber. f. 1858, 666. — (4) Ann. ch. phys. [3] LXVIII, 394 (sammt Zeichnung des Apparats); Zeitschr. anal. Chem. II, 418.

brennungsofen gelegt, dafs auf jeder Seite ein 0,2 Meter langes Stück des Rohrs hervorragt. In dem mittleren Theil liegt gekörntes, durch Kupferblech an seiner Stelle gehaltenes Kupferoxyd; in die beiden Enden werden halbcylindrische, mit einem Eisendraht zum Herausziehen versehene Rinnen von starkem Eisenblech geschoben. Die 0,20 Meter lange Rinne des vorderen Endes dient zur Aufnahme verschiedener Materien, je nach der Natur des zu analysirenden Körpers; bei stickstoffhaltigen Substanzen enthält sie metallisches Kupfer, bei chlor- oder schwefelhaltigen Mennige oder chroms. Blei, bei schwer verbrennlichen Kupferoxyd, in anderen Fällen bleibt sie ganz weg. Die hintere, 0,3 Meter lange Rinne wird zu $^{3}/_{4}$ mit Kupferoxyd (oder chroms. Blei) gefüllt. Das so beschickte Rohr wird zum Glühen erhitzt, durch einen langsamen trockenen Luftstrom alle Feuchtigkeit ausgetrieben und das (in der Röhre selbst oder in einer besonderen Vorrichtung erkaltete) Kupferoxyd der hinteren Rinne in einer Blechkapsel mit der zu analysirenden Substanz rasch gemengt. Man verbindet nun das vordere Ende des Rohrs durch Korke mit den zur Aufnahme des Wassers und der Kohlensäure bestimmten Apparaten, bringt die Rinne mit der Substanz an ihren Platz und vollendet die Verbrennung wie gewöhnlich, indem man von Anfang bis zu Ende einen langsamen Luftstrom durch das Rohr leitet, der mittelst eines Systems von Schwefelsäure-, Chlorcalcium- und Kaliröhren von Wasser und Kohlensäure auf das Sorgfältigste befreit ist. Das Ende der Verbrennung wird durch Vergleichung der Zahl der ein- und austretenden Luftblasen erkannt. Derselbe Apparat, versehen mit einer geeigneten Vorrichtung zum Zuleiten von Kohlensäure, kann auch zur directen Bestimmung des Stickstoffs dienen. — Cloëz theilt eine Anzahl, nach diesem Verfahren ausgeführter Analysen mit, deren Resultate meist nicht mehr von der berechneten Zahl abweichen, als die anderer Analysen.

Elementaranalyse organischer Verbindungen

Elementaranalyse organischer Verbindungen.

Ch. Mène (1) stubstituirt bei der Analyse organischer Substanzen dem nach Seiner Ansicht viele Unbequemlichkeiten bietenden Kupferoxyd von Neuem das geschmolzene chlors. Kali, von welchem Er etwa 50 Grm. mit 1 Grm. der Substanz mengt und in ein Rohr bringt, welches (bei 1 MM. Dicke) 50 C. lang und 1 C. weit ist. Ob die in 20 Minuten beendigten Analysen zuverlässiger sind, als die nach dem allgemein gebräuchlichen Verfahren ausgeführten, ist nicht dargethan.

K. Kraut (2) empfiehlt bei der Analyse chlor-, brom- oder jodhaltiger organischer Substanzen mittelst Kupferoxyd und Sauerstoff, vor das metallische Kupfer ein etwa 5 Zoll langes aufgerolltes Silberblech zu legen, welches auch beim Ueberleiten von Sauerstoff alles Chlor zurückhält. Das Silberblech bedarf erst nach wiederholtem Gebrauch einer Reduction im Wasserstoffstrom.

Wanklyn und Frank (3) fanden, daſs organische Substanzen beim Glühen im Wasserstoffstrom einen Theil des Sauerstoffs (wenn nicht allen) in der Form von Wasser entwickeln und daſs sich hieran wenigstens qualitativ der Sauerstoffgehalt erkennen lasse.

Zur Analyse organischer Quecksilberverbindungen und auch anderer Quecksilbersalze empfehlen E. Frankland und B. F. Duppa (4) das nachstehende Verfahren : die Verbrennung wird mittelst Kupferoxyd, Luft und Sauerstoff in einem Rohr ausgeführt, welches an dem vorderen Ende an zwei Stellen ausgezogen, zur Aufnahme von Quecksilber und Wasser Uförmig gebogen und dann mit einer Schwefelsäureröhre und dem Kaliapparat verbunden ist. Nach der Verbrennung und während der Luftstrom

(1) Compt. rend. LVI, 446; Chem. News VII, 291; Zeitschr. Chem. Pharm. 1863, 215; Chem. Centr. 1863, 768; Zeitschr. anal. Chem. II, 228. — (2) Zeitschr. anal. Chem. II, 242; Chem. Centr. 1864, 495. — (3) Phil. Mag. [4] XXVI, 554. — (4) In der S. 470 angef. Abhandl.

die Röhre passirt, wird das in dem ausgezogenen Theil verdichtete Quecksilber durch Erhitzen in die URöhre getrieben, letztere dann abgeschmolzen, statt des Kaliapparates mit einer zweiten Schwefelsäureröhre verbunden und das Wasser durch Bildung eines Vacuums mittelst der Luftpumpe in das erste Schwefelsäurerohr übergeführt. Die Trennung des Wassers vom Quecksilber durch einen Luftstrom bei gewöhnlicher Temperatur ist langwierig, ungenau und bei Anwendung von Wärme wird stets Quecksilber in das Schwefelsäurerohr übergetrieben.

Organische Substanz des Trinkwassers.

Woods (1) wendet, wie vor Ihm schon mehrere andere Chemiker (2), zur Bestimmung der organischen Materie im Trinkwasser ebenfalls das übermangans. Kali an. Das von Ihm beschriebene Verfahren unterscheidet sich kaum von dem von Monnier (3) angegebenen.

Cyanverbindungen.

A. Fröhde (4) empfiehlt zur Nachweisung des Cyans in festen Verbindungen die Ueberführung der letzteren in Schwefelcyanmetall, durch Schmelzen mit unterschwefligs. Natron (vgl. S. 312). Man erhitzt an dem Oehr eines Platindrahts oder in einer Proberöhre eine Perle von entwässertem unterschwefligs. Natron mit einer Spur der auf Cyan zu prüfenden Verbindung bis zur beginnenden Verflüchtigung von Schwefel und taucht dann die Probe in einige Tropfen Eisenchlorid, wo die bekannte blutrothe Färbung entsteht.

Blausäure.

A. Souchay (5) folgert aus einer Reihe von Versuchen, dafs die Bestimmung der Blausäure im Bittermandelwasser am genauesten auf gewichtsanalytischem Wege geschehe. Man vermischt das Bittermandelwasser mit über-

(1) Chem. Soc. J. [2] I, 62; im Ausz. Chem. Centr. 1863, 506; Zeitschr. anal. Chem. II, 425. — (2) Vgl. Jahresber. f. 1860, 671. — (3) Ebendaselbst, 670. — (4) In der S. 312 angef. Abhandl.; auch Vierteljahrsschr. pr. Pharm. XIII, 434. — (5) Zeitschr. anal. Chem. II, 173; im Ausz. Chem. Centr. 1864, 479.

schüssigem salpeters. Silber, dann mit Ammoniak bis zur Klärung und sogleich mit Salpetersäure bis zur schwach sauren Reaction. Das Cyansilber wird bei 100° getrocknet oder durch Glühen in Metall verwandelt.

Organische Basen.

Nach J. Trapp (1) sind die gelben, pulverigen oder flockigen Niederschläge, welche in den sauren Lösungen vieler organischer Basen durch Phosphormolybdänsäure entstehen, nicht in verdünnter Salpetersäure, aber leicht in Ammoniak und fixen Alkalien löslich. Die Lösung in Ammoniak zeigt bei den verschiedenen Basen nachstehende Farbenerscheinungen :

	Niederschlag	Lösung in Ammoniak	beim Kochen
Aconitin, Atropin, Bebeerin, Berberin	gelb	blau	farblos
Brucin	orange	gelbgrün	braun
Codeïn	gelb	grün	orangeroth
Chinin, Chinidin	gelb	unlöslich	farblos
Caffeïn	gelb	farblos	—
Coniin	gelbweifs	hellblau	farblos

Mit Digitalin ($^1/_{100}$ Gran) und Phosphormolybdänsäure entsteht eine gelbe, beim Kochen grün, auf Zusatz von Ammoniak tief indigblau werdende Flüssigkeit, welche beim Erhitzen wieder grün wird und sich dann entfärbt.

Delffs (2) empfiehlt zur Unterscheidung der Chinabasen und zur Erkennung organischer Basen überhaupt das Kaliumplatincyanür. Dasselbe giebt mit Cinchonin- und Chinidinsalzen Niederschläge, die aus heifsem Wasser in characteristischen, mikroscopisch erkennbaren Formen sich abscheiden. Chinin- und Cinchonidinsalze werden nicht

(1) Russ. Zeitschr. Pharm. II, 1. — (2) Zeitschr. Chem. Pharm. 1863, 630; N. Jahrb. Pharm. XXI, 31; Chem. Centr. 1864, 607; Zeitschr. anal. Chem. III, 152.

Organische Basen.

davon gefällt. Die Cinchoninverbindung, $C_{40}H_{22}N_2O_2$, HCy, PtCy + 3HO, schmilzt bei vorsichtigem Erhitzen zu einer violetten Flüssigkeit; die Chinidinverbindung ist hellblafsgelb, die Brucinverbindung krystallisirt in sechsseitigen Tafeln. Die früheren Angaben von Schwarzenbach (1) über das Verhalten organischer Basen gegen Kaliumplatincyanür weichen von denen Delffs' darin ab, dafs auch das Chinin eine schwerlösliche Cyanplatinverbindung bilde.

F. F. Mayer (2) beschreibt ein Verfahren zur volumetrischen Bestimmung organischer Basen, welches auf ihrer Fällbarkeit durch Kaliumquecksilberjodid beruht. Die von Ihm angewendete Normallösung enthält im Liter 13,546 Grm. (1/10 Aeq.) Quecksilberchlorid und 49,8 Grm. Jodkalium; sie wird der zu prüfenden Lösung (und nicht umgekehrt) zugesetzt und giebt mit nachstehenden Basen in der angedeuteten Verdünnung noch deutlich erkennbare Niederschläge :

Morphin	2500	Narcotin	50000	Chinin	125000
Atropin	7000	Brucin	50000	Strychnin	150000
Coniin	800	Chinidin	50000		
Nicotin	25000	Cinchonin	75000		

Die Bildung der Niederschläge werde nicht beeinträchtigt durch extractive Materien, wohl aber durch Alkohol, Ammoniak und Essigsäure, und zur Erreichung gröfserer Genauigkeit sei (bei Abwesenheit nicht hindernder Substanzen) der etwa zugesetzte Ueberschufs des Fällungsmittels durch eine titrirte Silberlösung zu ermitteln. Mayer theilt eine Anzahl Versuche mit, durch welche Er den (allerdings nicht controlirten) Gehalt an Atropin in verschiedenen Präparaten von *Datura Stramonium* und *Atropa Belladonna*,

(1) Jahresber. f. 1857, 602; f. 1859, 398 (vgl. auch Vierteljahrsschr. pr. Pharm. XIII, 423). — (2) Aus dem Americ. Journ. of Pharm. XXXV, 20 in Vierteljahrsschr. pr. Pharm. XIII, 48; Chem. News VII, 159; VIII, 171, 189; J. pharm. [3] XLVI, 124; Rép. chim. appliquée V, 102; Russ. Zeitschr. Pharm. II, 502.

so wie den des Morphins im Opium (wobei das Morphin vom Narcotin mit Barytwasser getrennt wurde) bestimmte. Phosphormolybdänsäure ist nach Mayer (1) für ähnliche Zwecke nicht gut anwendbar, sofern dieselbe auch mit Ammoniaksalzen Niederschläge giebt und die Molybdänsäure bei Gegenwart extractartiger Substanzen leicht zu einer grünen unlöslichen Verbindung reducirt wird.

Morphin, Narcotin. A. Dupré (2) hat die Bedingungen ermittelt, unter welchen das Morphin mittelst Jodsäure und Stärkelösung am sichersten zu erkennen ist. Man verwendet am besten eine Lösung von 1 Th. Jodsäure in 15 Th. Wasser und eine solche von 1 Th. Stärkmehl in 400 Th. Wasser. Beim Befeuchten von festem Morphin oder Morphinsalzen mit Jodsäure wird sofort Jod frei; fügt man nun Stärkelösung zu, so läſst sich an der blauen Färbung mit Sicherheit noch $^1/_{200}$ Gran Morphin erkennen; verdampft man einen Tropfen der Stärkelösung vorher mit dem Morphin, so ist die Reaction noch bei $^1/_{10000}$ Gran deutlich. Lösungen von Morphinsalzen (welche an und für sich schon blaue Jodstärke entfärben) dürfen keine freie Säure enthalten; sie färben sich (in nicht zu kleinem Volum) bei hinreichendem Zusatz von Jodsäure selbst bei 20000facher Verdünnung noch wahrnehmbar gelb, während die blaue Farbe der Jodstärke schon bei 800- bis 1000facher Verdünnung nicht mehr deutlich auftritt. Durch den von Lefort (3) empfohlenen Zusatz von Ammoniak läſst sich noch $^1/_{30000}$ der Base erkennen und eine fast gleiche Empfindlichkeit erlangt die Reaction, wenn man die mit Jodsäure und Stärke versetzte Morphinlösung mit sehr verdünntem Ammoniak schichtet, wo sich bei $^1/_{20000}$ Morphin an der Berührungsfläche zwei gefärbte Ringe bilden, von denen der untere blau, der obere braun ist; bei verdünnteren Lösungen erscheint nur der braune Ring, die Mischung beider

(1) Chem. News VII, 135. — (2) Chem. News VIII, 267; Chem. Centr. 1864, 366. — (3) Jahresber. f. 1861, 869.

Morphin, Narcotin.

ist ebenfalls braun. Der blaue Ring (aber nicht gleichzeitig der braune) entsteht auch durch andere, die Jodsäure reducirende Substanzen. Lösungen von Anilin färben sich mit Jodsäure violett und auf Zusatz von Ammoniak ebenfalls braun, aber mit Stärkmehl nicht blau. — A. Husemann (1) hat nachgewiesen, dafs die von J. Erdmann (2) zur Erkennung des Morphins angegebene Reaction (violettrothe Färbung der Lösung in concentrirter Schwefelsäure bei Zusatz einer Spur Salpetersäure) erst dann sicher und characteristisch ist, wenn die Salpetersäure mit dem durch die Schwefelsäure modificirten Morphin in Berührung kommt. Die farblose, kalt und frisch bereitete Lösung des Morphins in concentrirter Schwefelsäure färbt sich beim Zusammenfliefsen mit einem Tropfen Salpetersäure zuerst rosenroth, dann rasch gelb, grünlich und bräunlich; war die Lösung vorher mit etwas Wasser verdünnt, so wird sie intensiv carmoisinroth. Erhitzt man die Lösung der Base in concentrirter Schwefelsäure kurze Zeit auf 100 bis 150°, oder läfst man sie 12 bis 24 Stunden stehen, so erzeugt jetzt ein Tropfen Salpetersäure eine prachtvoll dunkel blauviolette Färbung, die im Centrum bald blutroth wird. Erhitzt man die Lösung über 150°, so färbt sie sich vorübergehend hell rothviolett, dann schmutzig grün und wird nun durch Salpetersäure nicht mehr blauviolett, sondern roth. Aehnliche Farbenerscheinungen wie durch Salpetersäure treten auch mit Chlorwasser, chlors. Kali und namentlich mit unterchlorigs. Natron ein. Mit 3 bis 4 Tropfen einer $^1/_{2000}$ Morphin enthaltenden Lösung entsteht so noch eine intensiv carmoisinrothe, bei $^1/_{40000}$ nach kurzer Zeit eine deutlich rosenrothe Färbung. — *Narcotin* löst sich in concentrirter Schwefelsäure mit blauvioletter, bald orangegelb werdender (manche Sorten der Base sogleich

(1) Ann. Ch. Pharm. CXXVIII, 305; Zeitschr. anal. Chem. III, 149; Bull. soc. chim. VI, 288. — (2) In der im Jahresber. f. 1861, 868 citirten Abhandl.; vgl. auch Jahresber. f. 1862 613.

Morphin. Narcotin. mit rein gelber) Farbe; beim sehr allmäligen Erwärmen wird die Lösung zuerst orangeroth, dann am Rande blauviolett, purpurblau und zuletzt, wenn die Säure anfängt zu verdampfen, rothviolett. Die blaue Färbung ist noch bei $^1/_{8000}$, das Rothviolett bei $^1/_{16000}$ Narcotin wahrnehmbar. Die kalt bereitete Lösung von Narcotin in concentrirter Schwefelsäure färbt sich mit einer Spur Salpetersäure gelbroth, mit unterchlorigs. Natron aber vorher carmoisinroth. Mit Eisenchlorid geben die vorher erwärmten Lösungen des Morphins oder Narcotins eine dunkelrothe Färbung, mit violettem oder pfirsichblüthfarbenem Saum; bei Morphin geht dieselbe allmälig in Schmutziggrün, bei Narcotin in Kirschroth über. — A. Vincent (1) macht darauf aufmerksam, dafs bei der Aufsuchung des Morphins oder Opiums in Vergiftungsfällen die Anwesenheit von Gerbsäure leicht zu Fehlschlüssen Veranlassung geben könne, sofern dieselbe mit Salpetersäure, Jodsäure oder Eisenchlorid ähnliche Farbenerscheinungen hervorrufe, wie das Morphin.

Prüfung des Opiums. J. E. Schacht (2) empfiehlt, das Opium (5 bis 10 Grm.) zur Prüfung auf seinen Gehalt an Morphin bei gewöhnlicher Temperatur mit Wasser zu erschöpfen, den verdampften und nach dem Erkalten filtrirten Auszug mit reiner Thierkohle zu behandeln und das Filtrat mit nur wenig überschüssigem Ammoniak zu versetzen. Der Niederschlag wird nach dem Trocknen bei 100° gewogen und (zur Entfernung von Narcotin und mecons. Kalk) zuerst mit Aether behandelt, dann in Alkohol gelöst und das Filtrat verdunstet, wo nur das Morphin zurückbleibt. Von gutem Opium bleiben nicht mehr als 40 pC. in Wasser ungelöst, an Morphin erhält man nicht unter 11 pC.

(1) Compt. rend. LVII, 440; J. pharm. [3] XLIV, 294; J. pr. Chem. XCI, 390. — (2) Arch. Pharm. [2] CXIV, 118; J. pharm. [3] XLVI, 126.

Chinabasen; Prüfung der Chinarinde.

Zur Prüfung von Chinin auf einen Gehalt von Chinidin (Heijningen's βChinin) und Cinchonidin (Leers' Chinidin) benutzt C. Mann (1) die verschiedene Löslichkeit dieser Basen in weins. Natronkali und in schwefels. Natron. Er digerirt das zu prüfende schwefels. Chinin bei 14° mit einer Lösung von weins. Natronkali, wo sich schwefels. Chinidin löst und daraus durch Ammoniak fällbar ist. Dem ungelösten Theil entzieht eine Lösung von schwefels. Natron bei 14° das schwefels. Cinchonidin, während schwefels. Chinin zum gröfseren Theil ungelöst bleibt. — C. Claus (2) erschöpft 10 Grm. Chinarinde zur Bestimmung ihres Gehalts an organischen Basen mit schwefelsäurehaltigem Wasser und verdampft den Auszug mit einem Ueberschufs an gebrannter Magnesia. Aether entzieht nun dem Rückstand das Chinin, Alkohol das Cinchonin, aber die farblosen Lösungen enthalten neben den freien Basen eine kleine Menge eines gelblichen, amorphen Extractivstoffs, der durch Lösungsmittel nicht zu entfernen ist. — J. E. Schacht (3) beschreibt zur Ermittelung des Chinins in der Chinarinde eine Modification des Verfahrens von Rabourdin (4), welche wie dieses darauf beruht, dafs die färbenden Bestandtheile und Gerbstoff, aber nicht die Chinabasen in Aetznatron löslich sind und dafs durch Ammoniak der Farbstoff zuerst ausgefällt wird.

Atropin.

Nach Gulielmo (5) soll sich noch $^1/_{30}$ bis $^1/_{40}$ Gran Atropin an dem intensiven, an die Blüthen der Orangen und Schlehen erinnernden Geruch erkennen lassen, der sich entwickelt, wenn man die Base mit einigen Tropfen concentrirter Schwefelsäure bis zum Braunwerden erwärmt und dann einige Tropfen Wasser zufügt.

(1) Russ. Zeitschr. Pharm. II, 49; Vierteljahrsschr. pr. Pharm. XIII, 245. — (2) Russ. Zeitschr. Pharm. I, 585; Vierteljahrsschr. pr. Pharm. XIII, 244. — (3) In der S. 706 angef. Abhandl. — (4) Jahresber. f. 1861, 588. — (5) Aus der Schweizer. Wochenschr. f. Pharm. 1863, 146 in Zeitschr. anal. Chem. II, 404; Chem. Centr. 1864, 544; J. pharm. [3] XLVI, 158.

Caffeïn. C. Claus (1) erschöpft die Theeblätter, zur Ermittelung ihres Gehalts an Caffeïn, mit Aether, destillirt $^{2}/_{3}$ des Aethers ab und schüttelt den Rückstand wiederholt mit verdünnter Schwefelsäure. Die saure farblose Caffeïnlösung wird mit Magnesia übersättigt, eingetrocknet und dem Rückstand das Caffeïn mit Aether entzogen, der dasselbe beim Verdunsten in weifsen Krystallen hinterläfst. Durch Behandlung der mit Aether erschöpften Theeblätter mit Alkohol läfst sich noch eine weitere kleine Menge von Caffeïn gewinnen. Claus fand, dafs die Theesorten, welche im Handel für die schlechteren gelten, stets reicher an Caffeïn sind als die feineren, wohlriechenden (s. g. Blumenthee). Chinesischer Thee enthält im Minimum 1 pC., im Maximum 2,5 pC., Ziegelthee etwa 3,5 pC. Caffeïn.

Stärkmehl. Maranta-Stärkmehl (Arrow-Root) wird nach J. F. Albers (2) durch kalte verdünnte Salzsäure (2 Th. Säure von 1,12 spec. Gew. und 1 Th. Wasser) nicht verändert, während Kartoffel- und Waizen-Stärkmehl damit in eine gelatinöse durchscheinende, später dünnflüssige Masse übergehen. Bei Kartoffelstärkmehl tritt noch der characteristische Geruch frischer Vietsbohnen auf. Aus einem Gemenge beider setzt sich nach dem Schütteln mit Salzsäure und mehrstündigem Stehen das Arrow-Root unverändert ab, in der Art, dafs dieses Verhalten zur Erkennung wie zur annähernden Scheidung der genannten Stärkmehlarten dienen kann.

Zucker. E. Brunner (3) führt die Bestimmung von Zucker in der Art aus, dafs Er die nicht mehr als 0,25 Grm. desselben enthaltende Flüssigkeit mit einem Ueberschufs an alkalischer Kupferoxydlösung erhitzt und dann das ausgeschiedene Kupferoxydul in Eisenchlorid löst. Das ge-

(1) Russ. Zeitschr. Pharm. I, 357, 565. — (2) Arch. Pharm. [2] CXIII, 210; Zeitschr. anal. Chem. II, 217; Chem. Centr. 1864, 416. — (3) Aus dem polytechn. Centralbl. 1863, 561 in Zeitschr. anal. Chem. II, 232; Chem. Centr. 1864, 367.

bildete Eisenchlorür ist dann, analog wie diefs schon von H. Schwarz (1) für Kupfer empfohlen wurde, volumetrisch mittelst zweifach-chroms. Kali zu bestimmen. Die Umwandlung des Rohrzuckers in Fruchtzucker geschieht nach Brunner am besten durch Oxalsäure, sofern die Zuckerlösung auch in der Siedehitze sich nicht damit färbt. Zucker.

E. Mulder (2) beschreibt ein Verfahren zur Bestimmung des Rohrzuckers im Zucker des Handels mittelst des Soleil'schen Saccharimeters, ohne vorgängige Umwandlung. Die zu demselben Zweck von Dubrunfaut (3) angegebene Methode leidet an dem Uebelstand, dafs sich bei der Zerstörung des unkrystallisirbaren Zuckers durch Alkalien zu viel färbende Zersetzungsproducte bilden. Mulder zerstört den unkrystallisirbaren Zucker durch eine alkalische Kupferlösung, welche an der Stelle der rechtsdrehenden Weinsäure inactive Traubensäure enthält. Er bereitet dieselbe durch Vermischen von 3 Vol. einer 4,6procentigen Lösung von essigs. Kupferoxyd, 3 Vol. Kalilauge von dem spec. Gew. 1,22 und 2 Vol. einer 19,9 pC. krystallisirte Traubensäure enthaltenden Lösung. Zur Controle der Methode, des Saccharimeters, sowie der Reinheit der Traubensäure erhitzt man 30 CC. der Kupferlösung in einem 100 CC. fassenden Kolben auf 60 bis 70° und läfst nun aus der Bürette so viel einer, in 100 CC. 16,471 Grm. Rohrzucker und etwa 0,15 Grm. Traubenzucker, $C_{12}H_{14}O_{14}$, enthaltenden Lösung zufliefsen, bis die Kupferlösung entfärbt ist. Man kühlt nun den Kolben ab, leitet (zur Zersetzung der schwächer drehend wirkenden Kaliverbindung des Zuckers) Kohlensäure durch die Flüssigkeit, bringt dieselbe mit ausgekochtem Wasser auf 100 CC., läfst sie bei Luftabschlufs sich klären und ermittelt dann die Drehung im Saccharimeter. Waren z. B. zur Zer-

(1) Jahresber. f. 1852, 737. — (2) Scheik. Onderz. III. deel, tweede stuk, Onderz. 169. — (3) Jahresber. f. 1851, 646.

Zucker. setzung von 30 CC. Kupferlösung 60 CC. der Zuckerlösung erforderlich, so zeigt sich im Saccharimeter eine Rechtsablenkung von 60° und jeder CC. der ursprünglichen Zuckerlösung entspricht demnach einer Ablenkung von 1°. Bei der in ganz gleicher Weise auszuführenden Probe wendet man ebenfalls eine Lösung an, welche in 100 CC. 16,471 Grm. des zu prüfenden, möglichst farblosen Zuckers enthält.

Zur quantitativen Bestimmung des Glycogens und Zuckers in der Leber zerreibt Winogradoff (1) ein gewogenes Stück der letzteren, nach dem Eintauchen in kochendes Wasser, mit Thierkohle in einem Mörser und behandelt dasselbe so lange mit Wasser, bis eine durchsichtige Flüssigkeit durch das Filter geht. Das Filtrat wird nun mit 5 Vol. starken Alkohols versetzt, nach 24 Stunden das abgeschiedene Glycogen abfiltrirt, mit Alkohol gewaschen, nochmals aus wässeriger Lösung mit Alkohol gefällt, bei 100° getrocknet und gewogen. Der im ersten alkoholischen Filtrat enthaltene Zucker wird, nach dem Verjagen des Alkohols, mit alkalischer Kupferoxydlösung bestimmt.

Weinstein und Weinsäure des Weins. Zur Bestimmung des Weinsteins und der Weinsäure im Wein verfahren Berthelot und A. Fleurieu (2) in nachstehender Weise : 10 CC. Wein werden mit 50 CC. einer Mischung von gleichen Vol. Alkohol und Aether versetzt, nach 24 Stunden die über dem ausgeschiedenen Weinstein stehende Flüssigkeit durch ein kleines Filter gegossen und der Weinstein durch Decantiren mit Aether-Alkohol ausgewaschen. Das Filtrat sammt Waschflüssigkeit enthält etwa 2 Milligrm. in Rechnung zu bringenden

(1) Aus dem Arch. f. pathol. Anat. XXVII, 543 in Zeitschr. anal. Chem. II, 458. — (2) Compt. rend. LVII, 394; Bull. soc. chim. VI, 359; J. pharm. [3] XLIV, 299; auch XLVI, 92; Chem. News VIII, 178; Zeitschr. Chem. Pharm. 1863, 737; Chem. Centr. 1864, 204; Dingl. pol. J. CLXXI, 217.

Weinstein. Der ausgeschiedene Weinstein wird sammt dem Filter mit Wasser erhitzt und der Säuregehalt mittelst normaler Barytlösung bestimmt. (Eine mit 10 pC. Alkohol versetzte wässerige Lösung von Weinstein enthält nach mehrtägigem Stehen im Liter etwa 3 Grm. des Salzes; 10 CC. erfordern etwa 50 CC. Barytlösung.) Auch bei Anwesenheit einer beträchtlichen Menge freier Weinsäure oder anderer organischer Säuren giebt dieses Verfahren noch annähernde Resultate. Es wurde damit festgestellt, dafs manche französische Weine die dem Lösungsvermögen entsprechende Menge Weinstein, die meisten jedoch weniger enthalten und dafs zwischen dem Gehalt an freier Säure und Weinstein keinerlei Beziehung besteht. Zur Bestimmung der freien Weinsäure mischt man 40 CC. Wein mit 10 CC. desselben, vorher mit Kali gesättigten Weins und versetzt $^1/_5$ des Gemenges mit 50 CC. Aetheralkohol. Enthielt der Wein freie Weinsäure, so bildet sich ein reichlicherer Niederschlag als mit dem ursprünglichen Wein und der Säureüberschufs entspricht etwa der Hälfte der vorhandenen freien Weinsäure. Die Mehrzahl der untersuchten französischen Weine enthielt keine oder nur wenig freie Weinsäure, sondern Bernsteinsäure, Essigsäure u. s. w. Weinstein und Weinsäure des Weins.

C. G. Reischauer (1) verfährt zur quantitativen Bestimmung von Zucker, Dextrin und Alkohol im Bier in nachstehender Weise: Den Gesammtgehalt des Biers an nicht flüchtigen Stoffen (Extract) erfährt man durch Verdampfen im trockenen Luftstrom und Erhitzen des Rückstands auf 110° bis zum constanten Gewicht. Der Zucker wird volumetrisch mittelst alkalischer Kupferoxydlösung in 50 Grm. Bier, welche mit 250 Grm. Wasser verdünnt sind, bestimmt. Bei dieser Verdünnung und Bier.

(1) Aus N. Rep. f. Pharm. XI, 501 in Zeitschr. anal. Chem. II, 288; Chem. Centr. 1864, 367.

Bier. namentlich in stark alkalischer Flüssigkeit wirkt das Dextrin kaum reducirend auf das Kupferoxyd ein. Zur Bestimmung des Dextrins wird die wässerige Lösung des Bierextracts mit etwas verdünnter Schwefelsäure in verschlossener Röhre 6 Stunden im Kochsalzbade erhitzt, sodann die Gesammtmenge (des vorhandenen und des aus Dextrin gebildeten) Zuckers durch Titrirung ermittelt und der Mehrbetrag auf Dextrin berechnet. Den Alkoholgehalt des Biers bestimmt Reischauer durch Einleiten der Dämpfe in eine mit Schwefelsäure versetzte und auf 100° erwärmte titrirte Lösung von zweifach-chroms. Kali, Vermischen der resultirenden (chromoxydhaltigen) Flüssigkeit mit so viel schwefels. Eisenoxydul-Ammoniak, als zur Reduction aller Chromsäure erforderlich gewesen wäre, und Titrirung des nun bleibenden Eisenoxydulüberschusses mittelst übermangans. Kali. Reischauer setzt hierbei voraus, daſs der Alkohol des Biers durch die oxydirende Wirkung der Chromsäure vollständig in Essigsäure (und nicht auch theilweise in Aldehyd) übergehe.

Aetherische Oele. Zur Erkennung einer Verfälschung sauerstofffreier ätherischer Oele mit Alkohol bringt Dragendorff (1) 10 bis 12 Tropfen derselben mit einem Stückchen Natrium in Berührung, wo ein Gehalt von nur 5 bis 10 pC. Alkohol eine lebhafte Gasentwickelung und eine, allmälig wieder verschwindende, milchichte Trübung hervorruft.

Fette. Nach J. Lightfoot (2) lassen sich die geringsten Spuren von Fett daran erkennen, daſs Campherstückchen auf Wasser nicht mehr rotiren, wenn dasselbe mit einem fetten Körper in Berührung gebracht wird.

(1) Russ. Zeitschr. Pharm. II, 4, 25, 54, 78; Vierteljahrsschr. pr. Pharm. XIII, 26; Zeitschr. anal. Chem. II, 407; N. Jahrb. Pharm. XX, 228; Chem. Centr. 1864, 592. — (2) Rép. chim. appliquée V, 179; Russ. Zeitschr. Pharm. II, 333; Zeitschr. anal. Chem. II, 409; Vierteljahrsschr. pr. Pharm. XIII, 440.

Fette.

A. Vogel (1) ermittelt den auf den Brennwerth influirenden Flüssigkeitsgrad fetter Oele durch die Bestimmung der Zeit, in welcher eine gemessene oder gewogene Menge des Oels aus einem graduirten, unten durch einen eingeschliffenen Glasstab verschliefsbaren Glasrohr (Elaiometer) ausfliefst.

G. A. Björklund (2) behandelt die Cacaobutter zur Erkennung einer Verfälschung mit Wachs oder Talg bei gewöhnlicher Temperatur mit 2 Th. Aether. Bei Anwesenheit von Wachs bleibt die Lösung trübe; ist Talg zugegen, so trübt sich die klare Flüssigkeit beim Erkalten auf 0° schon in weniger als 10 Minuten; mit reiner Cacaobutter tritt die Trübung erst nach 10 bis 15 Minuten ein und verschwindet wieder bei 19 bis 20°, andernfalls oberhalb 22°.

Indigo.

W. McKinlay (3) prüft den Indigo nach einem volumetrischen Verfahren, welches sich von dem Penny's (4) nur dadurch unterscheidet, dafs Er die Entfärbung der Indiglösung durch zweifach-chroms. Kali bei Gegenwart von Oxalsäure (statt von Salzsäure) bewirkt.

Nach C. Claus (5) wird Indiglösung durch Eisen- und Iridiumchlorid, langsamer und nur in der Wärme durch Platinchlorid entfärbt. Osmium- und Rutheniumchlorid sind wirkungslos.

Gerbsäure.

B. W. Gerland (6) benutzt zur volumetrischen Bestimmung der Gerbsäure eine Lösung von Brechweinstein, welche in 1 Liter 2,611 Grm. des bei 100° getrockneten Salzes enthält. Diese Lösung (von der 1 CC. 0,005 Grm. Gerbsäure entspricht) erzeugt in verdünnten neutralen oder nur schwach sauren Lösungen von Gerbsäure einen erst auf Zusatz von Salmiak sich leicht absetzenden Nie-

(1) Dingl. pol. J. CLXVIII, 267; Zeitschr. anal. Chem. II, 285; N. Jahrb. Pharm. XX, 185. — (2) Russ. Zeitschr. Pharm. II, 401. — (3) Chem. News VIII, 284. — (4) Jahresber. f. 1852, 748. — (5) Russ. Zeitschr. Pharm. I, 302. — (6) Chem. News VIII, 54; Zeitschr. anal. Chem. II, 419.

Gerbsäure. derschlag von gerbs. Antimonoxyd, nach Gerland's Annahme = $SbO_3, 3\,C_{18}H_8O_{12}$. Gallussäure, Farbstoffe und andere durch Wasser den Gerbmaterialien entziehbare Substanzen stören die Bestimmung der Gerbsäure auf diesem Wege nicht. — R. Wildenstein (1) vergleicht, zur Werthbestimmung gerbsäurehaltiger Materialien, den Grad der Färbung, welche Streifen von schwedischem Filtrirpapier, die mit einer Lösung von citronens. Eisenoxyd imprägnirt sind, in dem wässerigen Auszug der zu prüfenden Substanz annehmen, mit einer Scale von Probestreifen, die vorher in ganz gleicher Weise (jedoch mit Anwendung einer Gerbsäurelösung von steigendem Gehalt) dargestellt worden sind. — Ein von J. Persoz (2) angegebenes Verfahren zur Bestimmung der Gerbsäure besteht darin, daſs letztere mittelst einer Lösung von Zinnchlorür (8 Grm. Zinnchlorür und 2 Grm. Salmiak im Liter enthaltend) ausgefällt und das Volum des Niederschlags nach 10 bis 12stündigem Stehen mit dem Volum eines gleichzeitig mit Normalgerbsäurelösung (10 Grm. im Liter enthaltend) dargestellten Niederschlags verglichen wird. H. Risler-Beunat (3) hat diese letztere Prüfungsweise in der Art abgeändert, daſs Er das ausgewaschene und getrocknete gerbs. Zinnoxydul zuerst für sich und dann (nach dem Glühen mit salpeters. Ammoniak) als Zinnoxyd wägt. Der Gerbsäuregehalt ergiebt sich aus der Differenz beider Wägungen, nachdem das Zinnoxyd auf Zinnoxydul berechnet ist.

Milch. A. Vogel (4) beschreibt, sammt dem dazu erforderlichen Apparat, eine optische Milchprobe, welcher die Thatsache zu Grunde liegt, daſs eine gemessene Schicht Wasser

(1) Zeitschr. anal. Chem. II, 137; Dingl. pol. J. CLXXII, 281; Chem. Centr. 1864, 800. — (2) Traité de l'impression des tissus I, 282. (3) Zeitschr. anal. Chem. II, 287; Chem. Centr. 1864, 543. — (4) Dingl. pol. J. CLXVII, 62; Chem. Centr. 1863, 671; Zeitschr. anal. Chem. II, 103.

durch eine und dieselbe Quantität Milch immer in gleichem Grade undurchsichtig wird und dafs von verdünnter Milch eine entsprechend gröfsere Menge hierzu erforderlich ist. F. Hoppe (1) hat das Verfahren dieser Milchprüfung etwas abgeändert und Casselmann (2) hat dargethan, dafs dasselbe zwar dazu dienen kann, rasch den Fettgehalt einer Milch zu bestimmen, aber, wegen des schwankenden Fettgehalts unverfälschter Milch, nicht wohl zur Erkennung einer Verdünnung derselben. — G. C. Wittstein (3) gelangt in Folge zahlreicher Versuche zur Auffindung eines einfachen Verfahrens der Milchprüfung zu dem Schlusse, dafs die Ermittelung des spec. Gew. keine Beurtheilung der Güte der Milch gestattet. Das einzige untrügliche Mittel bestehe darin, die Milch in einem graduirten Cylinder mehrere Stunden der Ruhe zu überlassen und das Vol. des ausgeschiedenen Rahms abzulesen. Alle Milch, welche als nicht abgerahmte verkauft wird und weniger als 5 pC. Rahm giebt, ist als verfälschte anzusehen. — G. Hoyermann (4) erhitzt, zur Prüfung der Kuhmilch, 6 bis 8 Unzen derselben zum Sieden und schüttelt, nach dem Erkalten auf 15 bis 18°, bis zur Abscheidung der (auf feuchter Gaze abzufiltrirenden und zu wägenden) Butter. Milch.

van Deen (5) hat gefunden, dafs die kleinste Menge Blut, wie alt dasselbe auch sein mag und wie sehr vermischt mit anderen Substanzen, durch Guajactinctur und einen Ozonträger, z. B. ozonisirtes Terpentinöl, blau gefärbt wird. Dieselbe Farbe tritt indessen auch mit einigen Eisenpräparaten, und besonders deutlich mit essigs. und Blut.

(1) Aus dem Arch. f. pathol. Anatomie XXVII, 394 in Zeitschr. anal. Chem. II, 446; Chem. Centr. 1864, 544. — (2) Dingl. pol. J. CLXVIII, 227; Zeitschr. anal. Chem. II, 447; Chem. Centr. 1864, 544. — (3) Vierteljahrsschr. pr. Pharm. XII, 31, 177; Arch. Pharm. CXIV, 227; CXV, 26 (vgl. auch CXVI, 125); Zeitschr. anal. Chem. II, 445. — (4) Arch. Pharm. [2] CXVI, 127; Chem. Centr. 1864, 336; Zeitschr. anal. Chem. III, 159. — (5) Aus dem Arch. f. holländ. Beiträge III, Heft 2 in Zeitschr. anal. Chem. II, 459; Chem. Centr. 1864, 528.

Blut. citronens. Eisenoxyd, sowie mit Eisenchlorid ein. — Liman (1) prüfte diese Reaction bezüglich ihrer Anwendbarkeit zur Nachweisung von Blutflecken und fand, dafs Blutlösungen selbst bei einer Verdünnung von 1 : 6000 mit frisch bereiteter Guajactinctur und mit Terpentinöl (welches verdünnte Indiglösung vollständig entfärbt) sich sofort blau färben, während andere, mit dem Blut häufig gemengte organische Substanzen (frisches und faulendes Albumin, Harn, Galle u. s. w.) diese Eigenschaft nicht besitzen. Die wässerigen Auszüge von Blutflecken auf den verschiedensten Stoffen, wie Shirting, Leinwand, Seide, Wolle, Schafleder, Holz, rostigem Eisen, zeigten die Reaction sehr deutlich. Liman folgert indessen selbst aus seinen Versuchen, dafs das Eintreten der Färbung nicht nothwendig durch die Anwesenheit von Blut bedingt sei, sofern mehrere andere Substanzen, wie frischer Kleber, Käsestoff, Pflanzenleim, arabisches Gummi und namentlich verschiedene Eisenpräparate sich mit Guajactinctur allein schon blau färben. Die Reaction könne zur Controle anderer Versuche dienen und es lasse sich beim Nichteintreten der blauen Färbung nur schliefsen, dafs der fragliche Fleck nicht von Blut herrühre; umgekehrt sei das Auftreten der Reaction kein sicherer Beweis für die Anwesenheit von Blut.

Harn. E. Nicholson (2) weist nach, dafs die Bestimmung des spec. Gew. des Harns nur in dem Fall einen Ausgangspunkt für die Berechnung des Gehalts an Harnstoff innerhalb gewisser Grenzen bieten könne, wenn gleichzeitig die Menge des Kochsalzes ermittelt wird. Stets sei, auch für klinische Zwecke, die volumetrische Bestimmung des Harnstoffs vorzuziehen.

(1) Aus Casper's Vierteljahrsschr. f. gerichtl. und öffentl. Medicin XXIV, 193 in Zeitschr. anal. Chem. II, 459; Chem. Centr. 1864, 524; J. pharm. [3] XLVI, 149. — (2) Chem. Soc. J. [2] I, 25; Chem. Centr. 1863, 927.

Zabelin (1) empfiehlt, wie diefs schon früher durch Neubauer (2) geschehen ist, bei der Bestimmung der aus dem Harn mittelst Salzsäure ausgefällten Harnsäure den durch die Löslichkeit derselben bedingten Fehler dadurch zu corrigiren, dafs man auf je 100 CC. des Filtrats sammt Waschflüssigkeit 4,6 Milligrm. (nach Neubauer 3,9 Milligrm.) der Hauptmenge der Harnsäure hinzuaddirt. Harnsäure.

G. Kühn (3) ändert die, von Henneberg, Stohmann und Rautenberg (4) zur Bestimmung der Hippursäure im Harn der Pflanzenfresser angegebene Methode dahin ab, dafs Er den Harn mit Thierkohle entfärbt, eine 200 CC. Harn entsprechende Menge der entfärbten Flüssigkeit auf etwa 50 Grm. verdampft und mit 20 CC. concentrirter Salzsäure versetzt. Die abgeschiedene Hippursäure wird nach 48 Stunden abfiltrirt, mit kaltem Wasser gewaschen und für je 6 CC. des Waschwassers der erhaltenen Hippursäure 0,01 Grm. hinzuaddirt. Hippursäure.

F. Hoppe-Seyler (5) benutzt das S. 651 erwähnte Verhalten der Gallenbestandtheile gegen polarisirtes Licht zur Controle der Analyse eines Gemenges von Glyco- und Taurocholsäure, wie es in der Galle der Menschen und der Pflanzenfresser enthalten ist. Man löst diese Gemenge (nach ihrer Fällung aus Alkohol mittelst Aether) in Alkohol, bestimmt die Grade der Drehung für gelbes Licht, verdunstet ein nicht zu kleines, gemessenes Volum der Lösung und erhitzt den bei 120° getrockneten gewogenen Rückstand mit concentrirter Kalilauge in einem Glasrohr 24 bis 30 Stunden im Wasserbade. Der Röhreninhalt (welcher alle Cholalsäure enthält, die als Spaltungsproduct Galle.

(1) Ann. Ch. Pharm., Suppl. II, 318; Zeitschr. anal. Chem. II, 456; Bull. soc. chim. VI, 360. — (2) Anleitung zur Anal. des Harns (3. Aufl.), 180. — (3) Chem. Centr. 1863, 289; im Ausz. Zeitschr. anal. Chem. II, 421. — (4) Jahresber. f. 1862, 627. — (5) J. pr. Chem. LXXXIX, 281; Chem. Centr. 1864, 138; Zeitschr. anal. Chem. II, 279; Bull. soc. chim. VI, 60.

Galle. sich bilden kann) wird mit etwas Aether und Salzsäure versetzt, nach 24 Stunden die ausgeschiedene Cholalsäure abfiltrirt, mit Wasser gewaschen, nochmals in heifsem Alkohol gelöst und der bei 120° getrocknete Verdampfungsrückstand gewogen. In der von der Cholalsäure abfiltrirten Flüssigkeit bestimmt man durch Schmelzen mit kohlens. Kali und Salpeter den Schwefelgehalt. Da 100 Th. schwefels. Baryt 220,8 Th. Taurocholsäure und 100 Th. Taurocholsäure 79,2 Cholalsäure entsprechen, so läfst sich berechnen, wie viel Taurocholsäure zugegen war, wie viel Cholalsäure von dieser herrührte und (da 100 Cholalsäure 113,9 Glycocholsäure entsprechen) wie viel Glycocholsäure vorhanden war. Die Richtigkeit dieser Bestimmungen läfst sich durch das Drehungsvermögen controliren. Ist α die beobachtete Drehung in Graden für gelbes Licht bei 0,1 M. Länge des Beobachtungsrohrs, m der berechnete Gehalt der Flüssigkeit an Taurocholsäure, so ist $\alpha = \frac{100 \cdot \alpha - m\, 25,3}{27,6}$ der Gehalt der Flüssigkeit an Glycocholsäure, da die specifische Drehung der Taurocholsäure (in alkoholischer Lösung an Natron gebunden) = 25°,3, die der Glycocholsäure unter gleichen Verhältnissen = 27°,6 für gelbes Licht ist. Ergiebt die Rotation einen geringeren Werth als die Bestimmung der Cholalsäure, so würden inactive fette Säuren, bei zu hohem Werth die erstere selbst im Gemenge vorhanden sein. Eine Untersuchung der Hundegalle zeigte, wie schon Strecker auf anderem Weg nachwies, nur die Anwesenheit von Taurocholsäure.

Gallenfarbstoff. H. Huppert (1) macht darauf aufmerksam, dafs ähnliche Farbenerscheinungen (blauviolett bis dunkelgrün und gelb), wie sie beim Schichten von Salpetersäure mit einer wässerigen und besonders mit einer alkoholischen Lösung von Gallenpigment beobachtet werden, auch mit anderen

(1) Aus dem Arch. f. Heilkunde IV, 479 in Chem. Centr. 1863, 864.

alkoholischen Auszügen und namentlich mit Alkohol allein auftreten.

R. Fresenius (1) beschreibt eine Vorrichtung zur Aufbewahrung titrirter Lösungen von Zinnchlorür. Die Flasche, welche die Lösung enthält, ist mit einem doppelt durchbohrten Caoutchoucstopfen verschlossen, der zwei Röhren (a und b) trägt. Die eine Röhre (a) communicirt mit der äufseren Luft durch 2 U Röhren, von denen die eine (entferntere) zwischen Asbest geschichteten Phosphor, die andere mit Kalilauge und Pyrogallussäure getränkten Bimsstein enthält. Die Röhre (b) ist mit einem Quetschhahn verschlossen und dient als Heber zum Abziehen der Lösung. — E. Mulder (2) beschreibt die von Ihm angewendete Vorrichtung, um Büretten rasch und genau zu calibriren; G. C. Reischauer (3) eine Vorrichtung zur bequemen Herstellung kleiner Dreifüfse und ähnlicher Geräthe aus Glasstäben; Fr. Stolba (4) eine den Quetschhahn in manchen Fällen ersetzende Stahlklemme. Apparate.

Weil (5) hat einen Apparat zum Filtriren und Auswaschen voluminöser Niederschläge unter schwachem Druck beschrieben; F. Mohr (6) eine verbesserte Aussüfsflasche; C. Stammer (7) einen wenig Wasser erfordernden und sehr wirksamen Tropfenaspirator; J. Röllig (8) einen leicht herstellbaren Gasentwickelungsapparat

(1) Zeitschr. anal. Chem. II, 57; Chem. Centr. 1863, 1008. — (2) Scheik. Onderz. III. deel, tweede stuk, Onderz. 161. — (3) In der S. 698 angef. Abhandl. — (4) Dingl. pol. J. CLXIX, 189; Zeitschr. anal. Chem. II, 361 (mit Zeichnung). — (5) Aus der Zeitschr. des Vereins deutscher Ingenieure VII, 156 in Zeitschr. anal. Chem. II, 360 (mit Zeichnung); Chem. Centr. 1864, 548. — (6) Zeitschr. anal. Chem. II, 257 (mit Zeichnung); Chem. Centr. 1864, 496. — (7) Dingl. pol. J. CLXIX, 48; Zeitschr. anal. Chem. II, 359 (mit Zeichnung). — (8) Zeitschr. anal. Chem. II, 34 (mit Zeichnung); Russ. Zeitschr. Pharm. II, 352.

Apparate. für Kohlensäure, Wasserstoff u. s. w.; V. Regnault (1) hat einen Apparat zur fractionirten Destillation angegeben, mittelst dessen der Gehalt des Steinkohlen- oder Schieferöls an (innerhalb gewisser Temperaturgrenzen siedenden) Kohlenwasserstoffen leicht bestimmt werden kann; Scheeffer (2) einen Apparat, um im Wein und anderen Flüssigkeiten den Alkoholgehalt durch Destillation und Ermittelung des spec. Gew. des Destillats mit Hülfe eines Schwimmeraräometers unmittelbar zu bestimmen. — Gaultier de Claubry und Jacquelain (3) haben über die Anwendbarkeit eines von Fräulein Brossard-Vidal construirten und „*Ebullioscop*" genannten Instrumentes, zur Bestimmung des Alkoholgehalts von Flüssigkeiten für technische Zwecke durch Ermittelung des Siedepunkts, günstig berichtet.

L. Kefsler (4) beschreibt ein neues System von in chemischen Laboratorien wie in der Industrie verwendbaren Abdampf- und Destillations-Apparaten; G. Gore (5) einen Gasofen zur Erzeugung sehr hoher Temperaturen für analytische und andere chemische Zwecke; J. J. Griffin (6) eine Reihe von Gaslampen zum Erhitzen von gröfseren Mengen von Flüssigkeiten, zum Aufschliefsen von Mineralien, Schmelzen von Metallen u. s. w.; ferner einen Oel-Lampenofen (7) zum Schmelzen von Metallen in der Weifsglühhitze. W. Stein (8) ein Luftbad zum Trocknen von Substanzen im trockenen Luftstrom und

(1) Ann. ch. phys. [3] LXVIII, 409; Zeitschr. anal. Chem. II, 357. — (2) J. pharm. [3] XLIV, 484; Zeitschr. anal. Chem. III, 157. — (3) Aus dem Bull. de la soc. d'encouragement 1863, 516 in Dingl. pol. J. CLXXI, 146 (mit Zeichnung). — (4) Compt. rend. LVI, 94; Instit. 1863, 10. — (5) Chem. News VIII, 2; Phil. Mag. [4] XXVI, 15; Dingl. pol. J. CLXXI, 359; Chem. Centr. 1864, 92 (mit Zeichnung). — (6) Zeitschr. anal. Chem. II, 192 (mit Zeichnungen); vgl. auch Jahresber. f. 1861, 879. — (7) Chem. News IX, 3 (mit Zeichnung). — (8) Aus dem polytechn. Centralbl. 1863, 290 in Zeitschr. anal. Chem. II, 196 (mit Zeichnung).

G. F. Rodwell (1) eine Vorrichtung, durch welche in einem mit Kohle gefüllten irdenen Tiegel mittelst eines Sauerstoffgebläses Porcellanröhren sammt den darin enthaltenen, der Einwirkung von Gasen ausgesetzten, Substanzen zur hellen Weifsgluth erhitzt werden können. Apparate.

(1) In der S. 242 angef. Abhandl.



Technische Chemie.

Allgemeines.

A. W. Hofmann (1) hat, als Berichterstatter der Jury für die Abtheilung chemischer Producte bei der Industrieausstellung zu London im Jahre 1862, und in der Absicht (2), für später wiederkehrende ähnliche Veranlassungen einen Ausgangspunkt und Maſsstab des Vergleichs zu liefern, eine umfassende Darlegung des gegenwärtigen Standpunktes der chemischen Industrie und ihrer Entwickelung in dem Jahrzehnt von 1852-1862, meist mit einem Rückblick auf ihre frühere Geschichte gegeben, die jetzt üblichen oder vorgeschlagenen Verfahrungsweisen kritisch besprochen und die Richtungen, in welchen Fortschritte realisirt werden können, angedeutet. — Einzelne diesem gediegenen Berichte entnommene neue Thatsachen sind im Folgenden eingeschaltet.

Metalle und Legirungen. Gold.

Um den Goldgehalt unbrauchbar gewordener Lösungen von Cyangold-Cyankalium zu gewinnen, empfiehlt R. Huber (3), die Flüssigkeit mit überschüssiger Salzsäure zum Sieden zu erhitzen, den gelbgrünen Niederschlag

(1) International Exhibition 1862. Reports by the Juries. Class II, Section A. Chemical Products and Processes. Reporter A. W. Hofmann. London 1863. — (2) Ebendas., 19. — (3) Dingl. pol. J. CLXVIII, 384; Chem. Centr. 1863, 703.

auszuwaschen, den Goldgehalt des Filtrats durch mehrstündige Digestion mit Zink und Salzsäure zu fällen, beide Niederschläge vereinigt zu trocknen, bei Luftzutritt zu glühen und schliefslich mit etwa dem gleichen Gewicht sauren schwefels. Kali's zu schmelzen. Die Schmelze, welche Huber nochmals mit concentrirter Schwefelsäure erhitzt, hinterläfst beim Auslaugen mit siedendem Wasser das Gold vollkommen rein.

Nach Patera (1) läfst sich güldischen Silbererzen der ganze Gehalt an edlen Metallen, deren Extraction nach den bis jetzt üblichen Methoden nicht in einer Operation gelingt, leicht und vollständig durch eine concentrirte, mit Chlor gesättigte Kochsalzlösung entziehen, nachdem das Erz vorläufig geröstet worden ist. Röfsner (2) hat die Priorität dieses Verfahrens für sich in Anspruch genommen. Derselbe giebt ferner an, dafs sich beim Rösten gold- und silberhaltiger Erze mit Kochsalz Goldoxydnatron-Chlornatrium (AuO_3, $NaO + NaCl$) und Chlorsilber-Chlornatrium bilde, von welchen das erstere in heifser reiner Kochsalzlösung fast unlöslich und bei Gegenwart von basischem Eisenchlorür völlig unlöslich ist; bei Gegenwart von Eisenchlorür soll es sich erheblicher lösen. Gold und Silber.

Nach J. A. Poumarède (3), welcher Seine Erfahrungen über die Verluste bei der Silbergewinnung in Mexico mitgetheilt hat, findet die Chlorirung bei dem Rösten nach dem (früheren) Freiberger Verfahren nur unter dem Einflufs des beigemengten Quarzes, Feldspaths oder Thons statt; die Gegenwart des Schwefels, sowie die Bildung von schwefels. Salzen oder von Schwefelsäure sind unwesentlich. Erhitzt man ein Gemenge von fein Silber.

(1) Aus österr. Zeitschr. f. Berg- und Hüttenwesen 1863, Nr. 21 in Dingl. pol. J. CLXIX, 473; Bull. soc. chim. VI, 234. — (2) Dingl. pol. J. CLXX, 154. — (3) Compt. rend. LVII, 94; Dingl. pol. J. CLXXII, 369; Chem. Centr. 1864, 226; im Ausz. Instit. 1863, 217 Bull. soc. chim. VI, 70.

gepulvertem trockenem oder feuchtem Quarzsand mit 1 pC. feinzertheiltem Silber und 2-3 pC. Kochsalz in einem bedeckten Tiegel eine halbe Stunde zum Rothglühen, so ist alles Silber in (durch Ammoniak ausziehbares) Chlorsilber verwandelt. Schwefelsilber, -blei und -kupfer gehen bei gleicher Behandlung ebenfalls in die Chlorverbindungen über.

Gold- und Silberlegirungen. C. D. Abel (1) wurde in England die Darstellung verschiedener Silber-Kupfer-Cadmiumlegirungen, sowie von Gold-Cadmium-, Gold-Silber-Cadmium-, und Gold-Silber-Kupfer-Cadmiumlegirungen patentirt. Die ersteren enthalten beispielsweise Ag 980, Cu 15, Cd 5 Th.; — Ag 800, Cu 20, Cd 180 Th.; — Ag 500, Cu 30, Cd 470 Th.; die letzteren Au 750, Ag 166, Cd 40 Th.; — Au 750, Ag 125, Cd 125 Th.; — Au 746, Ag 114, Cd 43 Th. — Die Metalle sollen in einem bedeckten Kohlentiegel zusammengeschmolzen und sodann im Graphittiegel mit Holzkohle oder mit Holzpulver und Borax umgeschmolzen werden; im Falle eines erheblichen Cadmiumverlustes ist nochmaliges Umschmelzen mit einem Ueberschuſs von Cadmium nothwendig. Ueber die Eigenschaften aller dieser Legirungen ist nur angegeben, daſs sie sich hämmern und zu Draht ziehen lassen und zu Juwelierarbeiten geeignet sind; die goldhaltigen haben eine eigenthümliche grünliche Farbe.

Zink. C. Gatellier (2) hat die Anwendung glasirter Röhren zur Destillation des Zinks vortheilhaft gefunden; unglasirte halten erhebliche Mengen von Zink zurück.

Blei, Antimon. Die bei dem Verschmelzen der meisten Bleierze fallende Schlacke liefert bei der Reduction sprödes antimonhaltiges Blei. Der Antimongehalt derselben wird gegen-

(1) Aus London Journal of arts, Januar 1863, 11 in Dingl. pol. J. CLXVII, 288 und hieraus in Chem. Centr. 1863, 688. — (2) Ann. min. [6] II, 145; Dingl. pol. J. CLXVIII, 278.

wärtig nach einem von Richardson (1) herrührenden Verfahren auf die Weise beseitigt, daſs in das in einem guſseisernen Kessel geschmolzene Metall ein Strom von überhitzter Luft eingeleitet wird. Indem sich das Antimon mit einem kleinen Theil des Blei's oxydirt und als erdiger Schaum an die Oberfläche begiebt, bleiben 95 pC. des geschmolzenen Metalls als weiches Blei zurück. Unter Zusatz von einigen Procenten Soda im Reductionsofen eingeschmolzen, liefert die hierbei erhaltene Schlacke ein antimonreicheres Blei, das derselben Behandlung unterworfen wird. Der Antimongehalt findet sich fast vollständig in der zuletzt fallenden Schlacke concentrirt und steigt auf nahezu 50 pC. in dem daraus ausgeschmolzenen Metall, das unmittelbar zur Stereotypie oder zu geringen Buchdruckerletten verwendbar ist.

Verkupfertes Eisen.

Nach Fr. Storer (2) lassen sich die zum Panzern der Seeschiffe bestimmten Eisenplatten durch bloſses Eintauchen in stark erhitztes geschmolzenes Kupfer mit einer fest haftenden Schicht dieses Metalls überziehen, wenn ihre Oberfläche sorgfältig gereinigt war. Solche überkupferte Eisenplatten sollen vom Meerwasser nicht angegriffen werden.

Kupferlegirungen.

Eine unter dem Namen „Talmi Gold“ im Handel vorkommende, zu Schmucksachen dienende Legirung fand Sauerwein (3) aus Cu 86,4; Zn 12,2; Sn 1,1; Fe 0,3 pC. zusammengesetzt.

A. Commaille (4) hat eine gröſsere Zahl antiker römischer Münzen untersucht. Er ordnet dieselben in acht Gruppen, je nachdem sie enthalten : I. Reines oder fast

(1) Chem. News VIII, 164; Rép. chim. appliquée V, 476. — (2) Rép. chim. appliquée V, 99. — (3) Dingl. pol. J. CLXX, 154; J. pr. Chem. XC, 308; Chem. Centr. 1863, 882. — (4) J. pharm. [3] XLIV, 5 mit ausführlicher Beschreibung des Gepräges; ohne diese Beschreibung in Chem. Centr. 1864, 559.

Kupferlegirungen.

reines Kupfer; II. Kupfer und Zink; III. Kupfer und Blei; IV. Kupfer und Zinn; V. Kupfer, Zinn und wenig Blei; VI. Kupfer, Blei und wenig Zinn; VII. sind verzinnte und VIII. silberhaltige Münzen. Zur I. Gruppe gehören: 1) Augustus, Weihmünze, Gewicht 9,12 Grm. 2) Augustus, Gew. 7,3 Grm. 3) Claudius I., Gew. 8,6 Grm. 4) Vespasian, Gew. 10,9 Grm. 5) Marc Aurel, Gew. 9,6 Grm. 4) und 5) enthalten Spuren von Zinn, 1) Spuren von Zinn und Blei.

Die übrigen sind in der folgenden Tabelle zusammengestellt.

	II.	III.		IV.		V.		
	6)	7)	8)	9)	10)	11)	12)	13)
Regent	Titus	Galerius Maximian	Theodosius	—	Domitian	—	—	Heliogabal
Gewicht in Grm.	—	2,525	1,175	8,75	9,825	7,850	11,50	9,95
Cu . .	96,06	98,87	98,30	96,62	98,92	89,24	94,00	87,42
Zn . .	2,71	—	—	—	—	—	—	—
Pb . .	—	1,08	1,70	Spur	—	0,94	2,26 [2])	6,21
Sn . .	— [1])	—	Spur	3,38	1,08	9,82	3,74	6,37
Fe . .	0,85	—	—	—	—	—	Spur	—
	99,62	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00

[1]) Spuren von Antimon. — [2]) mit vermutheten Spuren von Wismuth.

	V.							
	14)	15)	16)	17)	18)	19)	20)	21)
Regent	Pupienus	Otacilia (Philipp I)	Aurelian	Aurelian	Probus	Diocletian	Maximianus Hercules	Maxentius
Gewicht in Grm.	3,125	10,30	3,80	2,65	2,40	2,65	—	6,85
Cu . .	88,05	89,07	91,90	93,58	94,00	95,84	Nicht bestimmt	88,72
Sn . .	7,23	7,62	5,68	3,48 [1])	3,75 [2])	2,23		5,85
Pb . .	4,72	3,31	2,42	3,04	2,25	1,93		5,43
	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	—	100,00

[1]) mit Spuren von Gold und Eisen. — [2]) mit Spuren von Gold.

	V.		VI.					
	22)	23)	24)	25)	26)	27)	28)	29)
Regent	Faustina (Marc Aurel)	Antonin	—	Antonin	Commodus	Gordian II.	Philipp I.	Philipp II.
Gewicht in Grm.	—	—	40,40	13,0	22,45	14,25	18,80	18,65
Cu . .	Nicht bestimmt	Nicht bestimmt	69,65	84,32	88,10	80,00	80,96	74,11 [1])
Sn . .			5,98	6,18	4,70	9,10	8,80	6,94
Pb . .			24,37	9,50	7,20	10,90	10,24	18,95
			100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00

[1]) mit Spuren von Zink.

	VI.					VII.	VIII.	
	30)	31)	32)	33)	34)	35)	36)	37)
Regent	Constantin I. ?	Constantin II. ?	Constantin II. ?	Justinian ?	Juba II. [1])	Probus	Volusianus	Posthumus
Gewicht in Grm.	2,50	1,825	2,10	3,165	6,75	3,56	3,65	3,25
Cu . .	94,64	87,96	83,55	84,53	68,52	98,74	66,82	82,62
Sn . .	1,56	4,35	1,42	6,82	3,48	1,26 [3])	—	—
Pb . .	3,80	7,69	14,76	8,65	28,00	Spur	Spur	—
Ag . .	—	—	—	—	—	—	33,18	17,38
Fe . .	—	—	0,27 [2])	—	Spur	—	—	—
	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00

[1]) mauritanische Denkmünze. — [2]) mit Spuren von Kobalt. — [3]) von der Verzinnung.

Nickel.

Lewis Thompson (1) fand in verschiedenen Sorten des im Handel vorkommenden Nickelmetalls nur 76 bis höchstens 86 pC. Nickel. Ein reineres, 88 pC. Nickel enthaltendes Product wird nach Ihm gewonnen, indem man gerösteten Nickelglanz mit der Hälfte seines Gewichtes Kalkstein in einem mit Gebläse versehenen Kupolofen ein-

(1) Aus London Journal of arts, Februar 1863, 65 in Dingl. pol. J. CLXX, 41, wo für das spec. Gew. die Zahl 8,575 gegeben ist; aus le Technologiste 1863, 337 durch polytechn. Centralbl. 1863, 1222, wo sich die Zahl 9,575 findet, in Chem. Centr. 1863, 956; Rép. chim. appliquée V, 475; ferner aus Dingl. pol. J. CLXX, 41 nochmals in Chem. Centr. 1864, 236.

schmilzt; die flüssige Schlacke bildet sich aus dem zugesetzten Kalk und dem Gehalt des Erzes an Kieselsäure und Eisenoxyd. — Reines Nickel, durch Reduction des Oxyduls mittelst Wasserstoff dargestellt und mit Borax eingeschmolzen, hat nach Thompson das spec. Gew. 8,575 (1); es besitzt eine so grofse Hämmerbarkeit, dafs es dünn wie Zinnfolie ausgewalzt werden kann. Thompson giebt noch an, dafs die schwefels. Ammoniakdoppelsalze des Kobalts und Nickels in einer schwach angesäuerten gesättigten Lösung von schwefels. Ammoniak in der Kälte unlöslich sind und empfiehlt dieses Verhalten zur Scheidung der beiden Metalle von Kupfer, Eisen, Mangan und Zink.

Eisen, Roheisen.

Feinzertheiltes, zur Fällung des Kupfers, zur Reduction des Nitrobenzols und zu ähnlichen Anwendungen geeignetes Eisen stellt G. Bischof (2) durch Glühen von pulverigem Eisenoxyd oder gebrauchter Eisenfeile mit Kohle, unter Vermeidung des Schmelzens dar.

F. Boulanger und J. Dulait (3) haben Verbesserungen in dem Hochofenprocefs, insbesondere für reiche und schwer reducirbare Eisenerze beschrieben. Th. von Goren (4) hat einige Roheisensorten von Blansko in Mähren, sowie einige mährische Eisenerze analysirt. Wir können, da weder über die Eigenschaften des Roheisens, noch über den Zusammenhang zwischen den Erzen und dem Metall Näheres angegeben ist, nur auf die Mittheilung hinweisen.

W. Crossley (5) hat Seine Bedenken gegen die Annahme, dafs der Kohlenstoff im Roheisen in zwei verschiedenen Zuständen enthalten sei, mitgetheilt. Es gelang Ihm nie, ausgeschiedenen Graphit in grauem Roheisen

(1) Vgl. die vorstehende Literatur. — (2) Chem. News VIII, 223; Dingl. pol. J. CLXXII, 468; Chem. Centr. 1864, 784. — (3) Aus Revue universelle VI, 57 durch polytechn. Centralbl. 1863, 68 in Chem. Centr. 1863, 874. — (4) Chem. Centr. 1863, 638. — (5) Chem. News VIII, 89.

Roheisen.

wahrzunehmen, und der Rückstand, welchen dasselbe bei der Behandlung mit Säuren hinterläfst, zeigte Ihm immer die Form und das Volum der angewandten Stücke. Auch fand Crossley in Roheisen aus demselben Erze, mochte es als graues oder als weifses erblasen sein, immer denselben Gehalt an Kohlenstoff (z. B. 3,91 pC. für graues, 3,87 pC. für weifses). Er glaubt die Schwierigkeiten, auf welche die gegenwärtig angenommene Ansicht stöfst, durch die Annahme zu beseitigen, dafs zwei verschiedene Carburete des Eisens existiren, von welchen das an Kohlenstoff reichere grau und weich, das daran ärmere weifs und hart ist. Im Roheisen sind diese beiden Carburete gemengt enthalten, vielleicht mit einem Ueberschufs von Eisen, oder Verbindungen desselben mit Silicium, Mangan und anderen Stoffen; freier Kohlenstoff ist jedoch kein wesentlicher Bestandtheil des Roheisens. Demnach rührt die Farbe des grauen Roheisens nicht von ausgeschiedenem Graphit her, sondern von diesem grauen Carburet, dessen leichte Zersetzbarkeit auch die Abscheidung von Graphit erklären kann, wenn dieselbe überhaupt stattfindet, was nach Crossley jedoch nur in sehr geringem Grade der Fall ist. (Graues Roheisen vergleicht Derselbe bezüglich seiner Beständigkeit mit ölbildendem Gas, weifses mit Grubengas.) — Als für die Richtigkeit Seiner Ansicht sprechend, führt Crossley aufser anderen Erscheinungen, bezüglich deren wir auf Seine nicht ganz klare Mittheilung verweisen, noch an, dafs graues Roheisen, im wohl verschlossenen Graphittiegel anhaltend bei Weifsglühhitze geschmolzen, wohl seine Beschaffenheit (insofern es in gefecktes Eisen übergeht), aber nicht seinen Kohlenstoffgehalt ändert.

H. Caron (1) hat den Einflufs untersucht, welchen

(1) Compt. rend. LVI, 828; Instit. 1863, 182; J. pr. Chem. LXXXIX, 504; Chem. Centr. 1863, 552; Dingl. pol. J. CLXVIII, 380; Chem. News VII, 245.

Roheisen. ein Mangangehalt des Roheisens auf das Affiniren desselben hat. Er stellte aus gutem Stabeisen und reiner Holzkohle Roheisen dar und verwandelte drei besondere Proben desselben durch Einschmelzen mit Phosphoreisen, Schwefeleisen und Siliciumeisen in Metalle von bekanntem Gehalt an Schwefel, Silicium und Phosphor; Er untersuchte dann, welche Veränderung dieselben erfuhren, wenn sie wiederholt für sich, oder mit Eisenoxyd, oder mit 6 pC. metallischem Mangan (1) umgeschmolzen wurden. Das Ergebnifs Seiner Versuche fafst Caron in folgenden Sätzen zusammen : Der Phosphorgehalt des Roheisens wird weder durch wiederholtes Umschmelzen mit Eisenoxyd, noch durch Schmelzen mit Mangan beseitigt; Silicium kann durch Mangan zum gröfsten Theil entfernt werden, wenn die Wirkung desselben durch Affiniren unterstützt wird; der Schwefelgehalt geht dagegen leicht und vollständig mit dem Mangan in die Schlacke. — Eine weitere Wirkung des Mangans besteht nach Caron darin, dafs der freie Kohlenstoff des Roheisens in Verbindung tritt. Graues Roheisen wird durch Zusatz einer gewissen Menge von Manganmetall in weifses verwandelt; Stahl erhält durch kleine, 0,5 pC. nicht übersteigende Mengen von Mangan (bei gröfserem Zusatz wird er krystallinisch und brüchig) die characteristischen Eigenschaften eines guten Stahls in hohem Grade; insbesondere wird er dadurch schweifsbar, wenn er diefs vorher nicht gewesen ist. — In einer weiteren Mittheilung (2) bespricht Caron, dafs die Elimination des Phosphors aus dem Roheisen auch in keiner anderen Weise gelingt; es wird vielmehr, wie Ihm besondere mit phosphors. Kalk angestellte Versuche ergaben,

(1) Dieses Manganmetall enthielt Fe 1,0; C 5,5; Si 0,5; Mn 93,0 pC. Ueber die Darstellung desselben wird Caron später berichten. — (2) Compt. rend. LVII, 167; Instit. 1863, 225; Rép. chim. appliquée V, 295; Bull. soc. chim. VI, 219; J. pr. Chem. XC, 474; Dingl. pol. J. CLXIX, 349; Chem. Centr. 1864, 190.

die ganze Menge dieses Metalloïds, welche als phosphors. Roheisen.
Salz in den Zuschlägen oder dem Reductionsmittel enthalten ist, reducirt und von dem Eisen aufgenommen. Caron hebt hervor, dafs aus diesem Grunde grofse Vorsicht nicht nur in der Wahl der Zuschläge, sondern auch der Holzkohle geboten ist, insoferne der Phosphorsäuregehalt der letzteren (die Asche von Hagebuchen ergab 9-10 pC.) zuweilen schon hinreiche, schlechtes Eisen zu liefern.

Bekanntlich wird aus einem passend gewählten Gemenge von schwefelhaltigem und phosphorhaltigem Roheisen Stabeisen erhalten, welches weniger kalt- oder rothbrüchig ist, als das aus jeder Eisensorte für sich dargestellte. Der Grund dieser Erscheinung liegt nach Caron (1) nicht darin, dafs Schwefel und Phosphor, wie angenommen worden ist, auf einander reagiren und in einer gasförmigen oder festen Verbindung abgeschieden werden, sondern nur in der Vertheilung dieser schädlichen Metalloïde in einer gröfseren Masse des Metalls. Caron fand, als Er ein solches aus schwefelhaltigem und phosphorhaltigem zusammengeschmolzenes Roheisen einer affinirenden Schmelzung mit Eisenoxyd unterwarf, keine merkliche Verminderung des Schwefel- und Phosphorgehaltes; bei nochmaligem Umschmelzen mit 6 pC. Manganmetall sank der Schwefelgehalt von 0,51 pC. auf 0,15 pC.; der Phosphorgehalt blieb ungeändert. Solches Eisen ist demnach gleichzeitig kalt- und rothbrüchig, aber in geringerem Grade als das aus den einzelnen Roheisensorten erhaltene.

H. Caron (2) hat durch weitere Versuche den Einflufs der Zuschläge auf den Mangangehalt des aus manganhaltigen Erzen erblasenen Roheisens festzustellen gesucht.

(1) Compt. rend. LVI, 1017; Instit. 1863, 165; J. pr. Chem. XC, 475; Dingl. pol. J. CLXIX, 38. — (2) Compt. rend. LVII, 786; Instit. 1863, 355; Rép. chim. appliquée V, 472; Chem. Centr. 1864, 285; Dingl. pol. J. CLXXI, 56; Chem. News IX, 85.

Roheisen. Er erhielt bei der Reduction von Spatheisenstein (von der Zusammens. FeO, CO_2 71,0; MnO, CO_2 13,3; MgO, CO_2 11,2; CaO, CO_2 0,2; SiO_3 4,3 pC.) mit Holzkohle im Kohlentiegel unter Anwendung verschiedener Zuschläge die nachstehenden Resultate :

Zuschlag		Roheisen			
Bezeichnung	Angew. für 100Th. Erz	Farbe	Procentgehalt an Mangan	Procentgehalt an Silicium	
Kohlens. Kalk	10 Th.	Weifs	7,98	0,05	bei gleicher Reductionstemperatur
„ „	5	„	6,82	0,08	bei gleicher Reductionstemperatur
Flufsspath . .	5	Gefleckt	4,70	0,30	bei gleicher Reductionstemperatur
Kieselige Erde	5	Grau	3,81	0,55	bei gleicher Reductionstemperatur
„ „	10	Sehr grau	2,25	0,76	bei gleicher Reductionstemperatur
„ „	5	Grau	3,90	0,50	b. sehr niedriger Temperatur
„ „	5	Grau	2,10	0,75	b. sehr hoher Temperatur.

Der Mangangehalt des Roheisens steigt demnach mit der Vermehrung des Kalks im Zuschlag, er sinkt mit der Zunahme der Kieselsäure, sowie bei sehr hohen Temperaturen. Zugleich geht aus diesen Versuchen hervor, dafs der Siliciumgehalt um so höher ausfällt, je niedriger der Mangangehalt ist, und dafs ein vorwiegend kalkiger Zuschlag weifses, ein vorwiegend kieseliger graues Roheisen giebt.

E. Riley (1) hat mittelst eines besonderen analytischen Verfahrens (vgl. S. 678) in verschiedenen Sorten von gutem Roheisen, das aus titanhaltigen Erzen erblasen war, 0,5 bis 1,1 pC. Titan nachgewiesen. Er vermuthet, dafs das Titan entweder als Eisenlegirung oder unverbunden und amorph im Eisen enthalten ist; die rothen Titanwürfel konnte Er in diesem niemals auffinden, obschon dieselben sich um so reichlicher in den Oefen ansammeln, je besser das erblasene Eisen ist. Da solches titanhaltiges

(1) Chem. Soc. J. [2] I, 387; Chem. News VIII, 225, 238, 261; Sill. Am. J. [2] XXXVII, 126; Chem. Centr. 1864, 229.

Eisen vorzüglichen Stahl liefert, so schliefst Riley (obschon Er in dem Stahl kein Titan nachweisen konnte), dafs das Titan in seiner Wirkung dem Mangan analog ist. — Ein erheblicher Titansäuregehalt der Erze erschwert übrigens das Einschmelzen und macht einen reichlicheren Zusatz von leicht schmelzbaren Silicaten nothwendig.

Schmiedeeisen. L. Thompson (1) hat den von anderer Seite schon gemachten Vorschlag (2), das Krystallinischwerden des Schmiedeeisens durch einen Zusatz von (1 pC.) reinem Nickel zu verhüten, wiederholt.

Stahl. De Cizancourt (3) hat das Bessemer'sche Verfahren der Stahlbereitung beschrieben, die Vorgänge während der verschiedenen Phasen desselben erörtert und Betrachtungen über Stahlbildung im Allgemeinen mitgetheilt. Wir können aus Seiner hierauf bezüglichen umfangreichen Abhandlung nur Folgendes hervorheben. Stahl und Roheisen enthalten nach de Cizancourt im geschmolzenen Zustande eine mit der Temperatur veränderliche Menge von Gasen gelöst, welche bei der Abkühlung bis zum Eintritt des teigigen Zustandes erhalten bleiben, später aber theils entweichen, theils, und zwar besonders bei hartem, weniger bei weichem Stahl, durch Einwirkung auf die Bestandtheile des Metalls gebunden werden. Bei dem Erhitzen des festen Stahls erscheinen sie wieder, sobald der teigige Zustand erreicht ist. Auf die Beschaffenheit des Metalls üben diese Gase den wesentlichsten Einflufs; bestehen dieselben nur aus Kohlenoxyd und Stickstoff, so ist der Stahl dehnbar; er läfst sich dagegen nicht oder nur schwierig bearbeiten, wenn er Kohlensäure oder Sauerstoff aufgenommen hatte. Diese Erscheinung tritt bei dem

(1) Aus Le Technologiste, Juni 1863, 450 durch polytechn. Centralbl. 1863, 1172 in Dingl. pol. J. CLXIX, 474. — (2) Jahresber. f. 1861, 896. — (3) Ann. min. [6] IV, 225; kurzes Resumé in Compt. rend. LVII, 816; Instit. 1863, 268; Chem. Centr. 1864, 196; Dingl. pol. J. CLXXII, 228.

Stahl. Bessemer'schen Verfahren in der letzten Phase ein, wenn die leuchtende Flamme verschwunden ist und die gleichzeitige Oxydation des Eisens, Schwefels und Phosphors beginnt; der alsdann erfolgende Zusatz von Roheisen hat den doppelten Zweck, dem Eisen einen gewissen Kohlenstoffgehalt zu geben und den gelösten Sauerstoff durch Kohlenoxyd zu ersetzen. — Die Elasticität des gehärteten Stahls sowie dessen Volumzunahme leitet de Cizancourt von dem durch die plötzliche Abkühlung bewirkten Einschlufs dieser gespannten Gase ab, die Härte und Brüchigkeit desselben von dem glasigen Zustande des Metalls. Das Anlassen und die darauf folgende langsame Abkühlung bewirken einerseits ein theilweises Entweichen oder die chemische Bindung dieser eingeschlossenen Gase, andererseits leiten sie eine beginnende Krystallisation des Metalls ein. Zur Stahlbildung vorzugsweise taugliches Eisen ist demnach solches, dessen moleculare Beschaffenheit diese Auflösung und Bindung des Kohlenoxydes zuläfst und das zur Abscheidung von Graphit nicht geneigt ist. Diejenigen Eisensorten, welchen diese Eigenschaften fehlen, liefern nach de Cizancourt nur unächten Stahl, bei dessen Bildung vielleicht Stickstoff und andere Metalloïde betheiligt sind.

A. v. Waltenhofen (1) hat auf die Annahme, dafs die magnetische Inductionsfähigkeit eines Stahls seiner Härte umgekehrt proportional ist, ein Verfahren zur vergleichenden Bestimmung der Härte verschiedener Stahlsorten gegründet und das Ergebnifs einer Reihe solcher Bestimmungen, bei welchen die Härte eines Wolframstahls = 100 gesetzt ist, mitgetheilt.

Wolframlegirungen. Caron (2) hat über die Eigenschaften, welche Eisen und Bronze durch kleine Zusätze von Wolfram annehmen, Folgendes mitgetheilt. Stahl erhält durch Einschmelzen

(1) Dingl. pol. J. CLXX, 201. — (2) Ann. ch. phys. [3] LXVIII, 143.

Wolframlegirungen

mit reducirtem Wolfram (1) gröfsere Härte und besonders gröfsere Zähigkeit, und zwar schon bei einem Zusatz von 1 bis 2 pC. in einem für die Anwendung zu Feilen und ähnlichen Instrumenten genügenden Grade. Guter Cementstahl gab beim Einschmelzen mit 5 pC. Wolfram ein Metall von ungewöhnlicher Härte, welche beim Anlassen etwas verringert, durch die Operation des Härtens aber so gesteigert wurde, dafs sie der des härtesten weifsen Roheisens gleich kam. Durch Zusammenschmelzen von 200 Th. Cementstahl, 800 Th. Stabeisen und 20 Th. reducirtem Wolfram erhielt Caron weichen (beim Härten nur zäher werdenden) Gufsstahl, der sich in der Kälte zu Röhren von beliebiger Wandstärke ausziehen liefs; bei geringerem Zusatz von Stabeisen näherte sich das Product in seinen Eigenschaften dem harten Wolframstahl. Der gröfsere Theil des Wolframs scheint übrigens in die Schlacke zu gehen, da Caron in dem von ihm dargestellten harten Stahl nur 0,28 pC., in einem vorzüglichen weichen 0,23 pC. Wolfram fand. Auf dem Bruch zeigt wolframhaltiger Stahl ein gleichförmiges feines und glänzendes Korn, von eigenthümlich moirirtem Ansehen, woran er sogleich erkannt wird. — Auch Roheisen erhält nach Versuchen von Tresca, welche Caron anführt, durch einen Wolframgehalt von 0,125 pC. bis 1 pC. gröfsere Härte und Zähigkeit (2). —

(1) Dieses reducirte Wolfram wird durch heftiges Glühen von gepulvertem und zur Beseitigung des Arsen- und Schwefelgehaltes abgeröstetem Wolframmineral mit überschüssiger Holzkohle erhalten. — (2) Auch nach Versuchen von Le Guen (Compt. rend. LVI, 593; Instit. 1863, 109; Ann. ch. phys. [3] LXIX, 280; Dingl. pol. J. CLXVIII, 281; im Ausz. J. pr. Chem. XC, 473) nimmt graues Roheisen durch Einschmelzen mit kleinen Mengen gepulverten Wolframminerals gröfsere Zähigkeit und Härte an. Das Maximum der Zähigkeit, 4/3 derjenigen des ursprünglichen Roheisens betragend, wurde für dieses Eisen bei einem Zusatz von 2,5 pC. erreicht; bei gröfserem Zusatz (3 pC.) steigerte sich die Härte, die Zähigkeit nahm jedoch wieder ab. Wolframhaltiges Roheisen behält seine Eigenschaften auch nach wiederholtem Umschmelzen. Le Guen fand den Wolfram von Zinnwalde zu dieser

Wolframlegirungen. Bronze und Kupfer gaben dagegen abweichende Resultate. Zwar wird auch die Härte der Bronze (Kanonenmetall) durch einen Zusatz von reducirtem Wolfram gesteigert, wenn die geschmolzene Mischung rasch abgekühlt wird (es betrug z. B. bei einem Zusatz von 5 pC. die Härte 115,4, wenn die der ursprünglichen Bronze = 100 gesetzt wird; bei gröfserem Zusatz wurde sie wieder verringert und die Härte des Eisens wurde überhaupt nicht erreicht), allein diese Veränderung in den Eigenschaften scheint nur von der Interposition des Wolframmetalls abhängig zu sein, welches sich bei langsamer Abkühlung in Folge seiner gröfseren Schwere zu Boden senkt. Reines Kupfer und reines Zinn zeigen bei dem Zusammenschmelzen mit reinem Wolframmetall dasselbe Verhalten, aus welchem Caron schliefst, dafs letzteres sich mit Kupfer und Zinn nicht legire. Eine Bestätigung dieser Ansicht sieht Derselbe darin, dafs die Legirungen von Eisen, Kobalt und Nickel mit Wolfram bei der Behandlung mit Säuren Wolframsäure zurücklassen, während bei wolframhaltiger Bronze (Kupfer, Zinn) ein Rückstand von Wolframmetall bleibt.

Aluminium. A. Stevart (1) hat über die Gewinnung des Aluminiums in der Fabrik zu Salyndre (Dép. du Gard) Mittheilung gemacht. Wir entnehmen derselben, dafs die erforderliche reine (eisenfreie) Thonerde dort aus natürlichem Thonerdehydrat (von der Zusammensetzung Al_2O_3 60; Fe_2O_3 25; SiO_3 3; HO 12) durch schwaches Glühen mit kohlens. Natron, Auslaugen und Einleiten eines Kohlensäurestroms in die Auflösung des Thonerdenatrons gewonnen und dafs die Zerlegung des Chloraluminium-Chlornatriums durch Natrium in einem Flammenofen unter Zusatz von Kryolith als Flufsmittel ausgeführt wird.

Anwendung geeigneter als den von Limoges, obgleich der letztere zur möglichsten Beseitigung des Schwefel- und Arsengehaltes geröstet war. — (1) Aus Revue universelle des mines 1863, XIV, 61 in Dingl. pol. J. CLXXI, 51.

Magnesium.

E. Sonstadt (1) hat ein Verfahren zur Darstellung von reinem Magnesium beschrieben, welches Ihm in England patentirt wurde. Da Derselbe, wie vor Ihm Deville (2), beobachtet hat, daſs das aus dem Ammoniakdoppelsalz erhaltene Chlormagnesium immer ein stickstoffhaltiges, nicht luftbeständiges Metall liefert, so wendet Er nur (völlig eisen- und schwefelsäurefreies) Chlormagnesium-Chlornatrium oder -Chlorkalium zur Zersetzung mittelst Natrium an und führt diese in einem eisernen Tiegel aus. Das Metall wird durch Umschmelzen mit wasserfreiem Chlormagnesium (erhalten durch Erhitzen des wasserhaltigen Salzes in einem Strom von trockenem Salzsäuregas) oder, nach einer späteren Verbesserung (3), durch Destillation gereinigt. Der zu diesem Zweck angewandte, in der Mittheilung durch Zeichnung verdeutlichte Apparat besteht aus zwei schmiedeeisernen, durch ein eisernes Rohr verbundenen und luftdicht verschlieſsbaren Tiegeln, von welchen der obere in einen Ofen eingesetzt als Destillationsgefäſs, der untere als Recipient dient. Sie sind mit Oeffnungen zum Durchleiten von Gasen versehen und werden vor der Destillation mit Wasserstoff gefüllt; während der Destillation, welche die stärkste Hellrothglühhitze erfordert, können diese Oeffnungen theilweise oder ganz geschlossen werden. — Sonst enthält die Mittheilung Nichts (auf Magnesium Bezügliches) Neues; auch scheint diese Methode noch nicht auf den Betrieb im Groſsen berechnet zu sein, da zum Entwässern und Schmelzen sowohl des Doppelsalzes wie des reinen Chlormagnesiums Platintiegel in Anwendung kommen.

---

(1) Chem. News VII, 294, 305; VIII, 4, 10; Dingl. pol. J. CLXIX, 442; Chem. Centr. 1864, 527. — (2) Vgl. S. 191 dieses Berichtes. — (3) Chem. News VIII, 28, 42.

Säuren, Alkalien, Salze. Schwefelsäure.

R. Weber (1) hat folgende, für die Theorie des Schwefelsäurebildungsprocesses nicht unwichtige Beobachtungen mitgetheilt. Die Bleikammerkrystalle lösen sich unzersetzt in concentrirter englischer Schwefelsäure und selbst in verdünnterer bis zum spec. Gew. 1,55; die Lösung in concentrirter Säure läfst sich unverändert destilliren. Untersalpetersäure löst sich in concentrirter Schwefelsäure, deren spec. Gew. nicht unter 1,7 liegt, ohne Färbung auf; Säure von spec. Gew. 1,55 wird gelb, solche von 1,49 grüngelb, vom 1,41 intensiv grün, und von 1,31 blau gefärbt, die letztere entwickelt zugleich Stickoxyd. Schweflige Säure zersetzt die Lösung der Bleikammerkrystalle in englischer Schwefelsäure nur unvollständig (auf Zusatz von Wasser erfolgt sogleich Entwickelung brauner Dämpfe), die Lösung der Untersalpetersäure in Schwefelsäure vom spec. Gew. 1,55 und in verdünnterer wird dagegen durch schweflige Säure unter heftiger Entwickelung von Stickoxydgas zerlegt. Auch eine Mischung von concentrirter Schwefelsäure mit reiner concentrirter Salpetersäure wird durch schwefliges Gas nur so weit verändert, dafs die Salpetersäure in salpetrige Säure übergeht, welche mit der Schwefelsäure verbunden bleibt; Mischungen mit verdünnterer Schwefelsäure werden dagegen mehr oder weniger leicht zersetzt. Weber hebt hervor, dafs in Folge dieses Verhaltens die Untersalpetersäure sich in dem Schwefelsäurebildungsprocefs mit der verdünnteren Schwefelsäure in salpetrige Säure und Salpetersäure umsetzen mufs, von welchen die erstere wieder durch die schweflige Säure zu Stickoxyd reducirt wird.

O. Siemens (2) hat Andeutungen gegeben, wie die Schwefelsäure des Gypses auf einem einfachen Wege nutzbar gemacht werden kann. Leitet man einen Strom von

(1) Aus der Zeitschr. des Vereins deutscher Ingenieure in Dingl. pol. J. CLXVII, 453. — (2) Dingl. pol. J. CLXIX, 207; Chem. Centr. 1863, 1023; Rép. chim. appliquée V, 466.

Wasserdampf durch ein geschmolzenes Gemenge von 1 Th. Kochsalz und 2 Th. schwefels. Kalk, so erhält man eine reichliche Entwickelung von Salzsäure, schwefliger Säure und Schwefelwasserstoff; in dem Entwickelungsgefäfs bleibt ein aus (sogenanntem) basischem Schwefelcalcium, Aetznatron, unzersetztem Chlornatrium und geringen Mengen von Schwefelnatrium, unterschwefligs. und schwefligs. Natron bestehender Rückstand. Die Bildung von Schwefelwasserstoff kann durch gleichzeitige Anwendung von Kohlensäure und Wasserdampf vermieden werden; in diesem Falle tritt jedoch noch vor der vollständigen Zerlegung des schwefels. Kalks heftiges Aufwallen in der geschmolzenen Masse ein, wodurch Explosionen veranlafst werden. Schwefelsäure.

Th. Macfarlane (1) hat den Vorschlag gemacht, Schwefelsäure und Salzsäure durch Zusammenleiten von Chlor, schwefliger Säure und Wasserdampf in mit Coaks gefüllte Condensatoren darzustellen. Die beiden Säuren sollen dann durch Destillation getrennt werden. C. Schrader (2) beschrieb die Darstellung des schwefels. Natrons und der Salzsäure in Sodafabriken; J. W. Kynaston (3) machte Mittheilung über ein Verfahren, um den Betrag der verdichteten Salzsäure in Sodafabriken zu bestimmen. Salzsäure. Schwefels. Natron.

A. Scheurer-Kestner (4) hat weitere Studien über die Theorie des Leblanc'schen Verfahrens veröffentlicht. Er fand, dafs, wenn einerseits rohe Soda und andererseits eine Mischung äquivalenter Mengen von Einfach-Schwefelcalcium und kohlens. Natron unter gleichen Umständen mit Wasser behandelt werden, die Lösungen ganz dieselben Mengen von Schwefelnatrium enthalten. Da über- Soda.

(1) Aus The Canadian Naturalist 1863, Februar in Sill. Am. J. [2] XXXVI, 269; Chem. Centr. 1864, 268. — (2) Aus Zeitschr. des Vereins deutscher Ingenieure VI, 485 in Dingl. pol. J. CLXX, 183. — (3) Chem. News VIII, 269, 293. — (4) Compt. rend. LVII, 1013; Chem. Centr. 1864, 269.

Soda. diefs Einfach-Schwefelnatrium sehr schwerlöslich ist (nach Scheurer-Kestner's Versuchen erfordert 1 Theil der mit Alkohol gewaschenen Verbindung 12500 Th. Wasser bei 12°,6), so betrachtet Derselbe die Annahme eines hypothetischen Calciumoxysulfurets als überflüssig. Die rohe Schmelze enthält nach Seiner Ansicht Schwefelcalcium, Aetzkalk, kohlens. Kalk und kohlens. Natron. Nur wenn sie einer zu hohen Temperatur ausgesetzt war, kann sie Zweifach-Schwefelnatrium (niemals aber Mehrfach-Schwefelcalcium) enthalten, gebildet nach der Gleichung $4 CaS + 2 (NaO, CO_2) = 2 NaS_2 + C_2O_2 + 4 CaO$. Unter denselben Umständen kann durch die Einwirkung der Kohle auch ein Theil des kohlens. Natrons in Natron verwandelt werden. Dafs die rohe Soda an Alkohol kein Aetznatron abgiebt (1), betrachtet Scheurer-Kestner jetzt nicht mehr als beweisend dafür, dafs sämmtliches Natron in der fertigen Soda als kohlens. Salz existire, sofern in dem calcinirten Product das in Alkohol unlösliche wasserfreie Natron enthalten sein könnte. Er erschliefst vielmehr die Abwesenheit des Natrons in dem Schmelzproduct aus dem ganz wechselnden und von der Dauer des Contactes mit dem unlöslichen Rückstand abhängigen Gehalt der wässerigen Lösung an ätzendem Natron. In Folge welcher Reaction sich Schwefelcalcium und kohlens. Natron bei dem Schmelzen bilden und warum nur bei Ueberschufs von kohlens. Kalk kein Schwefelnatrium entstehe, bezeichnet Scheurer-Kestner als offene Fragen.

W. Gossage (2) giebt für den Vorgang bei dem Leblanc'schen Verfahren, indem Er Einfach-Schwefelcalcium (welches Er ebenfalls ganz unlöslich fand) und kohlens. Natron als die einzigen directen Producte betrachtet, die Gleichung $2 (NaO, SO_3) + 3 (CaO, CO_2) + 9 C = 2 (NaO, CO_2) + 2 CaS + CaO + 10 CO$. Der ange-

(1) Jahresber. f. 1862, 668. — (2) Chem. News VIII, 269; Dingl. pol. J. CLXVIII, 235.

wandte Ueberschufs von kohlens. Kalk hat nach Seiner Ansicht nur den Zweck, die Zersetzung zu erleichtern und die Bildung der löslichen Calciumpolysulfurete zu verhindern. Soda.

W. Gossage (1) beschrieb ferner einen Ofen zur Zerlegung des Kochsalzes durch gleichzeitige Einwirkung von Wasserdampf und Kieselsäure. Aus dem auf diese Weise zu gewinnenden kiesels. Natron läfst sich durch Zusatz von Kalk Aetznatron darstellen. J. Bing (2) machte Mittheilung über die Fabrikation von Soda aus Kryolith, Schank (3) über die Zersetzung des Schwefelnatriums durch Kohlensäure und gespannten Wasserdampf. G. Hoffacker (4) schlug vor, 1) schwefels. Natron durch Digestion mit kohlens. Baryt in kohlens. Natron zu verwandeln; 2) durch Glühen von kohlens. Baryt mit Kohle Baryt darzustellen und die Lösung desselben mit schwefels. Natron zu fällen, um Aetznatron zu erhalten; 3) aus dem schwefels. Baryt wieder Schwefelbaryum zu gewinnen, das mit Kupferoxyd zu zerlegen sei. Scheurer-Kestner (5) hat darauf aufmerksam gemacht, dafs alle diese Vorschläge Hoffacker's nicht neu sind und dafs die Umsetzung des kohlens. Baryts mit schwefels. Salzen niemals eine vollständige ist (6). — Wagner's Vorschlag, den kohlens. Baryt durch Einleiten von Kohlensäure vorläufig in lösliches saures Salz zu verwandeln, ist nach Kuhlmann (7) nur bei Arbeiten in kleinem Mafsstabe zu realisiren. Bessere Resultate wurden unter einem Druck von 4 bis 5

(1) Aus London Journal of arts 1863, März, 154 in Dingl. pol. J. CLXVIII, 224; Chem. Centr. 1863, 734. — (2) Rép. chim. appliquée IV, 463; Chem. Centr. 1863, 960. — (3) Aus deutsche Industriezeitung 1862, 472 durch N. Jahrb. f. Pharm. XIX, 93 in Chem. Centr. 1863, 847. — (4) Aus würtemberg. Gewerbeblatt 1863, Nr. 24 in Chem. Centr. 1863, 990; Rép. chim. appliquée V, 467. — (5) Rép. chim. appliquée V, 468. — (6) Vgl. Jahresber. f. 1857, 65. — (7) A. W. Hofmann's Report etc. (vgl. S. 722), 32.

Atmosphären erhalten. Th. **Macfarlane** (1) wurde in England ein Verfahren zur Darstellung von Soda patentirt, welches im Wesentlichen darin besteht, ein Gemenge von geröstetem schwefels. Eisenoxydul, Kochsalz und Eisenoxyd im Muffelofen unter Ueberleiten von völlig trockener Luft schwach zu glühen (das hierbei entwickelte, mit Stickstoff gemengte Chlor dient zur Darstellung von Chlorkalk), den aus schwefels. Natron und Eisenoxyd bestehenden Rückstand mit Kohle zu schmelzen und das Product (Einfach-Schwefeleisen mit Aetznatron) unter Einleiten von Kohlensäure auszulaugen. Das gewaschene Schwefeleisen liefert durch vorsichtige Oxydation wieder schwefels. Eisenoxydul. — Ueber ein ganz ähnliches Verfahren zur Gewinnung von Soda hat auch A. **Thibierge** (2) kurze Mittheilung gemacht.

Kali. T. O. **Ward** (3) hat Sein Verfahren (4) zur Gewinnung von Kali aus Feldspath in Gemeinschaft mit **Wynant** verbessert und beschrieben. Zur Zerlegung des Feldspaths wenden Dieselben jetzt eine pulverige Mischung von kohlens. Kalk und Kalkhydrat (auf 100 Th. Kalifeldspath 264 Th. kohlens. Kalk entsprechend) nebst Flufsspath (nur 1 Aeq. auf je 1 Aeq. vorhandenen Alkali's) an und halten die Temperatur unter Silberschmelzhitze. Versuche in gröfserem Mafsstabe gaben 88 pC. des ganzen Alkaligehaltes.

Salpeters. Kali. **Evrard** (5) machte Mittheilung über die Gewinnung von Kalisalpeter (durch blofses Auskrystallisirenlassen) aus den Destillationsrückständen der Runkelrübenmelasse; das durch Eindampfen der Mutterlauge und Glühen erhaltene Salzgemenge will Derselbe zur Darstellung von Cyanmetallen verwenden.

(1) Aus The Canadian Naturalist 1863, Februar in Sill. Am. J. [2] XXXVI, 269. — (2) Compt. rend. LVII, 597; Instit. 1863, 314; Chem. Centr. 1864, 269. — (3) A. W. Hofmann's Report (vgl. S. 722), 51. — (4) Jahresber. f. 1858, 647. — (5) Compt. rend. LVII, 376; J. pr. Chem. XCII, 144.

Bennetts (1) fand, daß ein Zusatz von Kalkhydrat dem Schiefspulver ein festeres Korn giebt und es vor dem Feuchtwerden schützt. — J. Kellow und H. Short (2) wurde in England die Bereitung verschiedener Arten von Sprengpulver patentirt, welche Sie durch Lösen von salpeters. Kali, salpeters. Natron und chlors. Kali in heifsem Wasser, Zumischen von Lohe, Sägemehl und Schwefel in verschiedenen Verhältnissen und Eintrocknen der Mischung erhalten. Schiefspulver.

Um festzustellen, ob die Verbrennungsproducte des Schiefspulvers nach der Art der Verbrennung wechselnde sind, hat L. von Károlyi (3), die von Bunsen und Schischkoff (4) gewonnenen Resultate ergänzend, österreichisches Geschütz- und Gewehrpulver der Verbrennung unter starkem Druck (nach dem S. 745 angegebenen Verfahren) unterworfen und sämmtliche Producte bestimmt. Seine Resultate sind folgende :

	Zusammensetzung			Zusammensetzung der Verbrennungsgase in Vol.-pC.	
	des Geschützpulvers	des Gewehrpulvers		Geschützpulver	Gewehrpulver
Salpeter	73,78	77,15	CO_2	42,74	48,90
Schwefel	12,80	8,63	N	37,58	35,33
Kohle C	10,88	11,78	CO	10,19	5,18
Kohle H	0,38	0,42	H	5,93	6,90
Kohle O	1,82	1,79	C_4H_4	2,70	3,02
Kohle Asche	0,31	0,28	HS	0,86	0,67
	99,97	100,05		100,00	100,00.

Beim Abbrennen gab 1 Grm. Geschützpulver (I.) 0,6925 Grm. Rückstand und 0,3077 Grm. Gase (= 206,91 CC. bei 0° und 1 Meter Druck); 1 Grm. Gewehrpulver (II.) 0,6514 Grm. Rückstand und 0,3486 Grm. Gase (= 226,59 CC. bei 0° und 1 Meter Druck).

(1) Aus Bull. de la société d'encouragement 1862, 695 durch polytechn. Centralbl. 1863, 411 in Chem. Centr. 1863, 944. — (2) Aus London Journal of arts 1863, Februar, 100 durch polytechn. Centralbl. 1863, 558 in Chem. Centr. 1864, 79. — (3) In der S. 744 angef. Abhandl. — (4) Jahresber. f. 1857, 625.

Zusammensetzung des Rückstandes von 1 Grm. Pulver :

	KO,SO_3	KO,CO_2	KO,S_2O_2	KS	$KCyS_2$	KO,NO_5	C	S	$2NH_4O, 3CO_2$	
I.	0,3695	0,1940	0,0285	0,0011	—	—	0,0257	0,0469	0,0268	Grm.
II.	0,3617	0,2078	0,0177	—	—	—	0,0260	0,0116	0,0266	„

Zusammensetzung der Gase von 1 Grm. Pulver :

	N	CO_2	CO	H	HS	O	C_2H_4	Verlust	
I.	0,0977	0,1739	0,0264	0,0011	0,0027	—	0,0040	0,0019	Grm.
II.	0,1006	0,2179	0,0147	0,0014	0,0028	—	0,0049	0,0068	„

Schiefspulver.

Im Ganzen weichen diese Resultate nur wenig von jenen ab, welche Bunsen und Schischkoff beim freien Abbrennen von Jagdpulver erhalten hatten, und die stattfindenden (zum Theil aus den leergebliebenen Columnen ersichtlichen) Unterschiede erklären sich aus dem gröfseren Salpetergehalte jenes Pulvers. Károlyi schliefst daher, dafs auf die Natur der Verbrennungsproducte die Art der Verbrennung nur wenig, die Zusammensetzung des Pulvers dagegen erheblich influire.

F. P. Barnard (1) hat aus den von Bunsen und Schischkoff gelieferten Daten und aus der beobachteten Anfangsgeschwindigkeit der Geschosse den Druck der Pulvergase in Geschützröhren im Mittel zu 4882 Atmosphären berechnet. Er glaubt, dafs das mögliche Maximum des Drucks nicht unter 10000 Atmosphären (150000 Pfd. auf den Quadratzoll) liegen kann (2).

Schiefsbaumwolle.

Ueber Darstellung und Eigenschaften der in der österreichischen Artillerie zu Sprengarbeiten und zum Füllen von Hohlgeschossen eingeführten Schiefsbaumwolle haben Gladstone und J. Scott Russell (3) Bericht erstattet. — Die Zusammensetzung dieser Schiefsbaumwolle fand L. von Károlyi (4) der Formel $C_{24}H_{17}N_5O_{38}$ entspre-

(1) Sill. Am. J. [2] XXXVI, 241. — (2) Vgl. Jahresber. f. 1857, 627. — (3) Chem. News VIII, 141. — (4) Pogg. Ann. CXVIII, 544; J. pr. Chem. XC, 129; Dingl. pol. J. CLXIX, 426; Phil. Mag. [4] XXVI, 266; im Ausz. Chem. Centr. 1863, 596; Vierteljahrsschr. pr. Pharm. XIII, 73; Bull. soc. chim. V, 618.

chend. Ihre Verbrennungsproducte ergaben sich Ihm verschieden, je nachdem die Verbrennung im leeren Raum oder unter starkem Druck vorgenommen wurde. Im ersten Falle (bei der Verbrennung in dem Vacuum einer 1 Meter langen Eudiometerröhre über Quecksilber) enthalten sie erhebliche Mengen von Stickoxyd; im anderen Falle werden die Sauerstoffverbindungen des Stickstoffs, wenn der Druck stark genug ist, um bis zum Augenblick der vollendeten Verbrennung zu widerstehen, durch die Elemente des Grubengases vollständig reducirt. In beiden Fällen sind die Gase wegen ihres beträchtlichen Gehaltes an Kohlenoxyd und Grubengas entzündlich. Indem wir bezüglich der von Károlyi angewandten Apparate und Untersuchungsmethoden auf die Abhandlung verweisen, führen wir hier nur an, daſs zur Erzeugung eines hinlänglich starken Drucks die Schieſsbaumwolle in eine völlig damit angefüllte eiserne Sprengbüchse (die erforderliche Wandstärke derselben wurde durch vorläufige Versuche ausgemittelt) eingeschlossen war, welche in den luftdicht verschlieſsbaren Hohlraum einer Bombe eingeführt wurde. Nachdem die Bombe luftleer gepumpt war, wurde die Entzündung mittelst eines feinen, in die Sprengbüchse ragenden Platindrahtes, als Schlieſsungsdraht mit einer galvanischen Batterie verbunden, bewerkstelligt. Die Gase zerschmetterten die Büchse und ergossen sich mit schwachem Ueberdruck in den Bombenhohlraum, so daſs der zur Untersuchung erforderliche Theil ausgefüllt werden konnte. Die von Károlyi gefundene Zusammensetzung der Verbrennungsgase ist für die Verbrennung im leeren Raum (I.), für die unter Druck (II.), wobei 10 Grm. Schieſswolle 5740 CC. von 0^0 und 1 Meter Druck gaben, in Volumprocenten ausgedrückt, folgende : Schieſsbaumwolle.

	CO	CO_2	C_2H_4	NO_2	N	H	C *)	HO
I.	28,55	19,11	11,17	8,83	8,56	—	1,85	21,93 **)
II.	28,95	20,82	7,24	—	12,67	3,16	1,82	25,34 *)

II enthielt eine Spur eines, nur durch den Geruch wahrnehmbaren, schwefelhaltigen Gases. — *) Aus der Differenz in der Zusammensetzung der Schieſswolle und der des Gases berechnet. — **) Durch Erhitzen des Eudiometers direct bestimmt.

Zündhölzer. F. A. Abel (1) hat Zündhölzer verschiedenen Ursprungs und ihre Entzündlichkeit, besonders mit Rücksicht auf die Feuergefährlichkeit beim Transport, besprochen.

Blutlaugensalz. Ueber ältere, auf die Verluste bei der Darstellung der Blutlaugenschmelze bezügliche Versuche von Richardson und J. Lee liegt eine Mittheilung (2) vor.

A. Gélis hat die früher von Ihm beschriebene Methode (3) der Darstellung von Schwefelcyanverbindungen jetzt zur Gewinnung von Blutlaugensalz verwerthet. Das Wesentliche Seines Verfahrens, über welches Payen (4) berichtet hat, besteht darin, die Lösung des Schwefelkohlenstoff-Schwefelammoniums mit Einfach-Schwefelkalium (1 Aeq. auf 2 Aeq. des Sulfocarbonates) zu destilliren, wobei nach der Gleichung $2(NH_4S, CS_2) + KS = KCyS_2 + NH_4S, HS + 3HS$ Schwefelcyankalium im Rückstand bleibt, das durch Schmelzen mit metallischem Eisen zerlegt wird (5). Das bei der Behandlung mit Wasser in Lösung gehende Blutlaugensalz wird durch Krystallisation gereinigt. Für die letztere Zersetzung giebt Gélis die, das Endresultat ausdrückende Gleichung $3KCyS_2 + 6Fe = Cfy, 2K + 5FeS + KS$. — Die bei der Destillation entwickelten flüchtigen Producte werden in Recipienten, welche Ammoniaklösung enthalten, condensirt und

(1) Phil. Mag. [4] XXVI, 355. — (2) Chem. News VIII, 177. — (3) Jahresber. f. 1861, 320. — (4) Aus Annales du Conservatoire des arts et métiers III, 50 in Dingl. pol. J. CLXVIII, 219; Chem. Centr. 1863, 583. — (5) Vgl. Jahresber. f. 1859, 718. Ein reichliches Rohmaterial für Cyanverbindungen bieten die Reiniger der Gasanstalten. Werden dieselben mit Eisenoxyd (und Sägespähnen) beschickt, so liefern sie durch Auslaugen Schwefelcyanammonium (in der Gasfabrik zu Marseille sollen jährlich 12-15000 Kilogrm. dieses Salzes auf diesem Wege gewonnen werden); wenn zur Füllung Eisenoxyd und Eisenvitriol verwandt wird, so enthalten sie grofse Mengen von Berlinerblau. Gauthier Bouchard gewinnt durch Auslaugen dieser, vorläufig gewaschenen und mit Kalkhydrat gemengten Rückstände Ferrocyancalcium, welches zur Darstellung von Berlinerblau dient. A. W. Hofmann's Report (vgl. S. 722), 60.

kehren als Schwefelammonium entweder in die Fabrikation zurück, oder sie werden durch Eisenoxydhydrat zerlegt, um Ammoniak, Schwefeleisen und Schwefel zu gewinnen. Die Schmelzung des vorläufig durch mehrstündiges Erhitzen auf 140° bis 160° vollständig entwässerten Schwefelcyankaliums mit Eisen (Drehspähne, welche befeuchtet an der Luft oxydirt und dann durch Glühen mit Kohle wieder reducirt wurden) führt Gélis in gufseisernen, luftdicht verschlossenen Schalen aus. — H. Fleck (1) hat eine, die Darstellung des Schwefelcyankaliums betreffende Modification dieses Verfahrens vorgeschlagen. Er fand, dafs bei der Einwirkung einer Mischung von schwefels. Ammoniak, Schwefel und Kohle auf schmelzendes Schwefelkalium Schwefelcyankalium gebildet wird, während Schwefelammonium und Schwefelwasserstoff in einem solchen Verhältnifs entweichen, dafs die Hälfte des in der Form von Ammoniaksalz angewandten Stickstoffs in die Cyanverbindung eingeht. Die Reaction zwischen Ammoniaksalz, Schwefel und Kohle drückt Fleck durch folgende Gleichung aus : $2(NH_4O, SO_3) + 2S + 2C = NH_4CyS_2 + 4HO + 2SO_2$. Die schweflige Säure geht unter dem Einflufs überschüssiger Kohle und des gebildeten Wassers in Schwefelwasserstoff über. Von der Anwendbarkeit dieser Reaction hat Fleck sich durch Versuche in kleinem Mafsstabe überzeugt. 250 Grm. Potasche wurden mit 50 Grm. Schwefel und 50 Grm. Kohlenpulver im hessischen Tiegel bis zum ruhigen Flufs geschmolzen, sodann ein Gemenge von 40 Grm. schwefels. Ammoniak, 9 Grm. Schwefel und 10 Grm. Kohle (durch Zusatz von Theer in einen Teig verwandelt) allmälig eingetragen und nach längerem starkem Erhitzen im wohlbedeckten Tiegel 68 Grm. Eisenfeile in einzelnen Portionen zugesetzt. Die Einwirkung des Eisens fand unter Aufschäumen statt (das ent-

Blutlaugensalz.

(1) Aus polytechn. Centralbl. 1863, 717 in Dingl. pol. J. CLXIX, 209; Chem. Centr. 1863, 966.

Blutlaugensalz. wickelte Gas explodirt heftig), nach dessen Beendigung der Inhalt des Tiegels in eine Eisenschale entleert wurde und bei Luftabschlufs erkaltete. Die dunkelgrüne Schmelze wurde längere Zeit mit Wasser von 70° digerirt, ausgelaugt und der Auszug zur Abscheidung des Schwefeleisens wiederholt verdampft und filtrirt. Er enthielt, wie Fleck aus der Bestimmung des Eisengehaltes schliefst, 94,4 pC. der berechneten Menge Ferrocyankalium; von Schwefelcyankalium war derselbe vollkommen frei. — Für den in kaltem Wasser unlöslichen Theil der Blutlaugenschmelze (1) fand Fleck die annähernde Zusammensetzung Fe_6KS_6 (Fe 42,93; K 12,1; S 29,6). Er sieht in dieser Verbindung, für deren Nutzbarmachung durch Oxydation Er Andeutungen giebt, die wesentlichste Ursache der geringen Ausbeute bei der gewöhnlichen Fabrikationsweise. Bezüglich Seiner weiteren, die Ausführung im Grofsen betreffenden Angaben und Berechnungen verweisen wir auf die Abhandlung.

Wasserglas. Nach A. Scheurer-Kestner (2) geht das durch Schmelzen dargestellte, der Formel NaO, $2\,SiO_3$ entsprechend zusammengesetzte Wasserglas (NaO 25,5 pC., SiO_3 74,5 pC.) schon beim Kochen mit Wasser unter Abscheidung von Kieselsäure in ein alkalireicheres Silicat über; Lösungen, die bis zum spec. Gew. 1,16 verdampft waren, enthielten auf 26,9 NaO nur 73,1 SiO_3. Bei weiterer Concentration bis zum spec. Gew. 1,53 scheidet sich abermals Kieselsäure ab, bis das gelöste Silicat annähernd die Zusammensetzung 3 NaO, $2\,SiO_3$ (NaO 33,3; SiO_3 66,7 pC.) zeigt. Diese stark alkalische (zum Degummiren im Zeugdruck nicht mehr anwendbare) Lösung zersetzt sich nicht weiter.

Wie J. M. Ordway (3) fand, löst sich kieselsäurereiches reines Wasserglas nur in kleinen Mengen von Was-

(1) Vgl. Jahresber. f. 1859, 719. — (2) Rép. chim. appliquée V, 150. — (3) Sill. Am. J. [2] XXXV, 185.

ser (dem 4- bis 6fachen Gewicht) bei anhaltendem Kochen vollständig auf; bei gröfserem Verhältnifs des Wassers bleibt ein unlöslicher Rückstand von reiner Kieselsäure, dessen Menge mit der des Wassers zunimmt; überschüssiges Alkali hindert diese Zersetzung. Ordway beobachtete ferner, dafs die Lösungen des Wasserglases durch neutrale Alkalisalze, besonders Chlormetalle und essigs. Salze, um so leichter gefällt werden, je concentrirter sie sind und je weniger freies Alkali sie enthalten; in einigen Fällen wird die Zersetzung durch Wärme unterstützt; sie findet leichter bei Natron-, als bei Kalisilicat statt. Die Niederschläge bestehen aus Alkali, Kieselsäure und Wasser in unbestimmten Verhältnissen, sie sind wie die durch Alkohol gefällten (1) reicher an Kieselsäure als das ursprüngliche Silicat und um so ärmer an Alkali, je verdünnter die Wasserglaslösung war. Enthalten sie weniger Kieselsäure, als der Formel $RO, 3SiO_3$ entspricht, so sind sie nach der Abscheidung der Mutterlauge durch Auspressen völlig löslich in Wasser. Wasserglas.

Fr. Storer (2) und J. M. Ordway (3) machten Mittheilung über die Anwendung des Wasserglases (als Surrogat der Harze) zur Seifenbereitung. Der fertigen Talg- oder Oelseife werden 25 bis 40 pC. ihres Gewichtes einer Lösung von kiesels. Natron ($2NaO, 5SiO_3$) vom spec. Gew. 1,32 zugemischt, womit sie völlig erhärtet. Seife.

G. Schnitzer (4) hat die Verfälschungen des rohen Weinsteins besprochen und Analysen einer gröfseren Zahl von Weinsteinsorten aus verschiedenen Gegenden mitgetheilt. Weinstein.

---

(1) Jahresber. f. 1861, 906. — (2) Rép. chim. appliquée V, 5; Barreswil bezeichnet an dieser Stelle das Wasserglas als den Schwerspath für die in Wasser löslichen Industrieproducte. — (3) Sill. Am. J. [2] XXXV, 195. — (4) Dingl. pol. J. CLXIX, 301; Rép. chim. appliquée V, 451; J. pharm. [3] XLV, 220.

Mörtel.

Nach De Saint Cricq-Casaux (1) erhält der hydraulische Kalk gröfsere Festigkeit und Dauer, wenn demselben bei der Anwendung mit Bleiglätte gekochtes Leinöl zugesetzt wird.

Feuerfeste Thone.

Eine Abhandlung von Mène (2) über die im Elsafs verwendeten feuerfesten Backsteine hat C. Bischof (3) besprochen. Scheurer-Kestner (4) machte, nach einem Vortrage von Chandellon, über die Darstellung solcher Steine allgemeinere Mittheilungen.

Um eine weitere experimentale Grundlage für die Beantwortung der Frage zu gewinnen, von welchen Bestandtheilen die Strengflüssigkeit der Thone vorzugsweise abhänge, hat C. Bischof (5) im Anschlufs an seine frühern Untersuchungen (6) den Thon von Garnkirk in Schottland (der als Typus der strengflüssigen Thone betrachtet wird) vergleichungsweise mit sechs verschiedenen, weniger strengflüssigen (sogenannten fetten, sehr plastischen und hellgraugefärbten) Thonen von Audenac in Belgien analysirt. Seine, theilweise aus dem Mittel mehrerer Versuche, auf 100 Th. berechneten Resultate sind in der folgenden Tabelle zusammengestellt.

A bezeichnet die belgischen, B den schottischen Thon; die Strengflüssigkeit ist nach dem von Bischof angegebenen Verfahren bestimmt, die Zahl 1 bezeichnet den feuerbeständigsten, die höheren Zahlen leichter schmelzbare Thone.

(1) Compt. rend. LVII, 706; Chem. Centr. 1864, 852. — (2) Bull. de la société industrielle de Mulhouse, 1863, 114, 120, 145. — (3) Dingl. pol. J. CLXX, 46. — (4) Rép. chim. appliquée V, 264. — (5) Dingl. pol. J. CLXIX, 353, 455; CLXX, 43. — (6) Jahresber. f. 1861, 903; f. 1862, 141.

Feuerfeste Thone.

	A.						B.
	a	b	c	d	e	f	
Schmelzbarkeit . .	weniger als 2	2	3	3-4	5	6	1
Al_2O_3	29,96	30,84	25,73	27,99	22,30	27,87	36,32
SiO_3 gebunden *) . .	33,14	36,30	26,93	35,70	25,73	34,28	40,00
SiO_3 als Sand . . .	25,66	21,35	36,68	21,28	41,87	26,91	4,67
Fe_2O_3	0,45	0,67	—	0,61	0,50	0,73	1,00
FeO	—	—	0,60	0,44	0,40	0,21	—
CaO	0,04	0,56	0,06	0,28	0,08	0,10	0,42
Alkalien	1,15	2,09	2,81	3,22	1,21	1,42	1,61
MgO	0,20	0,28	0,25	0,45	0,64	0,34	0,85
Glühverlust	9,40	8,41	7,44	10,03	7,27	8,14	15,18
Sauerstoffverhältnifs der gebund. Kieselsäure und der Thonerde .	4 3,24	4 3,00	4 3,40	4 2,84	4 3,12	4 2,92	4 3,27
Sauerstoffverhältnifs der Gesammt-Kieselsäure und der Thonerde .	4 1,84	4 1,92	4 1,48	4 1,76	4 1,16	4 1,64	4 2,86

*) Durch Auskochen mit kohlens. Natronlösung gab Thon a 0,45 pC.; Thon f 0,59 pC. und B 0,25 pC. freie Kieselsäure. — Die Thone c und d enthielten Spuren von Kupfer; c, d und e auch geringe Mengen von Gyps oder schwefels. Thonerde, die übrigen nur Spuren.

Während die sämmtlichen untersuchten Thone im reinen Zustande (nach Abscheidung des Sandes) sich als basische Silicate von der Formel $3 Al_2O_3, 4 SiO_3 + 6 HO$ ergeben, bilden sie in der natürlichen Mischung, in welcher sie dem Feuer ausgesetzt werden, mit der einzigen Ausnahme des schottischen Thons, neutrale oder saure Silicate, entsprechend den Formeln $3 Al_2O_3, 6 SiO_3$ bis $3 Al_2O_3, 10 SiO_3$. Die Strengflüssigkeit der Thone ist demnach, wie Bischof folgert, von der Basicität des Thonerdesilicates (wenn der Gesammtgehalt an Kieselsäure in Rechnung gezogen wird) in der Weise abhängig, dafs von zwei oder mehreren Thonen, welche in der Zusammensetzung ähnlich sind, derjenige mit dem höchsten Gehalt an Thonerde und dem geringsten an mechanisch beigemengtem Sand der strengflüssigere ist. Gewöhnlich finden sich in den strengflüssigeren Thonen auch die flufsbildenden Bestandtheile (Eisenoxyde, Kalk und Alkalien) in geringerer Menge; ihr Wassergehalt ist dagegen meistens ein höherer.

Feuerfeste Thone.

Als weitere Argumente für diese Ansicht führt Bischof noch Folgendes an. Reine Kieselsäure ist strengflüssiger als reine Thonerde (bei Corund und reinstem Quarz findet übrigens das umgekehrte Verhältnifs statt); Mischungen von Thonerde und Kieselsäure werden dagegen mit steigendem Kieselsäuregehalt in genügend hoher Temperatur leichter schmelzbar. Ein der Formel $4 Al_2O_3, SiO_3$ entsprechendes Gemenge zeigte sich in einer weit über dem Schmelzpunkt des Schmiedeeisens (blendende Weifsglühhitze) liegenden Temperatur nur zusammengebacken; etwas stärkeres Backen fand bei den Gemengen $2 Al_2O_3, SiO_3$ und Al_2O_3, SiO_3 statt; das Silicat $Al_2O_3, 2 SiO_3$ wurde glasirt und durchscheinend; die Silicate $Al_2O_3, 4 SiO_3$ und $Al_2O_3, 6 SiO_3$ flossen zu einem homogenen dichten Email. — Auch die natürlichen krystallisirten Thonerdesilicate sind um so strengflüssiger, je mehr Thonerde sie enthalten. Andalusit, Cyanit und Diaspor verändern sich bei Gufsstahlschmelzhitze nicht; der letztere giebt, wenn er zuvor längere Zeit mit Salzsäure ausgelaugt worden ist, sogar bei noch höheren Temperaturen kein Zeichen von Schmelzung. Bischof hebt übrigens noch hervor, dafs bei der Beurtheilung der Strengflüssigkeit eines Thons nicht blos die Temperatur, sondern auch die Dauer des Erhitzens in Betracht komme. Zur *Bildung* des Silicates ist um so längeres Erhitzen erforderlich, je mehr freie Kieselsäure vorhanden ist; die *Schmelzung* des gebildeten Silicates findet dagegen bei genügend hoher Temperatur leichter und vollständiger statt, wenn die Kieselsäure vorherrscht.

Conservirung von Baumaterialien.

Kuhlmann (1) besprach die Anwendung von Steinkohlentheer zum Conserviren von Baumaterialien. Er fand, dafs wasserhaltige Mineralien bei vorsichtigem Erhitzen mit Theer ihren Wassergehalt unter Beibehaltung ihrer

(1) Compt. rend. LVI, 1066, 1146; Instit. 1863, 193, 259; Dingl. pol. J. CLXIX, 297; Chem. Centr. 1863, 982.

äußeren Form abgeben, indem sie an dessen Stelle Theer aufnehmen. Gyps geht auf diese Weise bei 350 bis 400° in eine harte, schwarze, nicht verwitterbare Substanz über (Ueberzüge von Wasserglas haften nicht auf Gyps); Kieselsäurehydrate färben sich bei derselben Behandlung rauchgrau. Metallverbindungen werden zugleich chemisch verändert: Malachit und Azurit gehen zuerst in eine schwarze Masse, bei 300 bis 350° in metallisches Kupfer über; kohlens. Blei wird zu metallischem Blei, Eisenoxyd zu Oxyduloxyd, arsens. Kupferoxyd unter Entwickelung von Arsendampf zu Kupfer reducirt; Mangansuperoxyd verwandelt sich in Oxydul (mit Salzsäure kein Chlor entwickelnd). Kuhlmann wurde durch diese Beobachtungen zu Versuchen (1) über das Verhalten gefärbter Marmorarten, Achate und Edelsteine beim Erhitzen mit reducirenden Substanzen (Theer, Cyankalium) und mit Oxydationsmitteln (salpeters.-, chlors.-, zweifach-chroms. Kali) veranlaſst, bei welchen sich ergab, daſs manche natürliche dunkelgefärbte Mineralien ihre Farbe durch Oxydation unter Bildung von Kohlensäure ganz ebenso verlieren, wie die durch Erhitzen mit Theer gefärbten. Bezüglich der einzelnen Resultate, sowie bezüglich weiterer Versuche (2) Kuhlmann's über die Einwirkung verschiedener Gase auf einige Mineralien bei höherer Temperatur müssen wir auf die Abhandlung verweisen. Conservirung von Baumaterialien.

O. Schür (3) fand es vortheilhaft, die Knochenasche für die Bereitung von Milchglas durch geglühten, an phosphors. Salzen reichen Guano zu ersetzen. Er hat die Darstellung solchen Milchglases beschrieben. — A. Martin (4) Milchglas.

(1) Compt. rend. LVII, 244; Instit. 1863, 259; Chem. Centr. 1863, 985. — (2) Compt. rend. LVII, 758; Instit. 1863, 353; Chem. News IX, 138. — (3) Dingl. pol. J. CLXVII, 27; Chem. Centr. 1863, 73. — (4) Compt. rend. LVI, 1044; Dingl. pol. J. CLXIX, 142; Pogg. Ann. CXX, 335; J. pr. Chem. XCI, 445; Zeitschr. Chem. Pharm. 1863, 575; Chem. Centr. 1863, 943; Chem. News VIII, 116.

Glasversilberung.

gab zur Versilberung des Glases auf nassem Wege eine mit jener von Liebig (1) fast völlig übereinstimmende Vorschrift; statt des Milchzuckers wendet Er Invertzucker an. Bezüglich der Einzelnheiten des Verfahrens verweisen wir auf Seine Mittheilung.

Agriculturchemie. Bodenkunde.

Van Bemmelen (2) hat in einer umfangreichen, keinen Auszug gestattenden Abhandlung Beiträge zur Kenntniſs der Thonböden der Provinz Gröningen geliefert.

von Liebig (3) hat Versuche von Pinkus über den Einfluſs des Gypses auf die Kleecultur mitgetheilt und besprochen. Von drei Morgen Kleefeld wurde Anfangs Mai der eine mit 1 Centner Gyps, der zweite mit 1 Centner Bittersalz überstreut, der dritte blieb ungedüngt. Nachdem der gegypste Klee zum Blühen gekommen war (was später stattfand als bei dem nicht gegypsten) wurde ein gleichgroſser Theil von jedem der drei Felder abgemäht und das Gewicht der Ernte, sowie die Zusammensetzung der Asche bestimmt. Auf den Morgen berechnet betrug der Ertrag in Pfunden an :

	Heu			Asche					
auf dem Feld . .	Blüthen	Blätter	Stengel	Gesammtmenge	SO_3	PO_5	KO	CaO	MgO
ohne Dünger .	370,5	592,9	1196,6	150	2	11,95	—	—	8,8
gedüngt mit Gyps .	358,5	778,7	1927,8	248	8	21,55	85,9	46,6	18,29
gedüngt mit Bittersalz	394,0	849,5	1996,5	257	6	21,82	84,6	58,2	18,54

(1) Jahresber. f. 1856, 800. — Chevreul besprach (Compt. rend. LVII, 618, 655, 682; Rép. chim. appliquée V, 412) die Umstände, welche auf den optischen Effect der Glasgemälde (Kirchenfenster) von Einfluſs sind und gab ein Verfahren zur Reinigung solcher Gemälde an. — (2) Scheik. Onderz. III. deel, tweede stuk, Onderz. 1. — (3) Aus Dessen Schrift „Naturgesetze des Feldbaues" in Ann. Ch. Pharm. CXXVII, 284.

Aus diesen Zahlen ist zunächst ersichtlich, daſs bei der Düngung mit beiden Salzen nur ein Mehrertrag an Stengeln und Blättern, nicht aber an Blüthen (und folglich voraussichtlich an Samen) erzielt wurde. Daraus, daſs das Magnesiasalz in seiner Wirkung mit dem Gyps übereinstimmte und bei einer sogar noch gesteigerten Production von Pflanzensubstanz doch einen erheblich geringeren Schwefelsäuregehalt der Asche ergab, schlieſst Liebig, daſs der Gyps weder durch seinen Kalk-, noch durch seinen Schwefelsäuregehalt, also überhaupt nicht direct auf die Entwickelung des Klees influire. Seine Vermuthung, daſs dieses Kalksalz sich vielleicht mit Bestandtheilen des Bodens umsetze, fand Liebig durch den Versuch bestätigt. Gypslösung giebt an Ackererde einen Theil ihres Kalkgehaltes ab und tauscht dafür Magnesia und Kali ein, so daſs die Menge dieser beiden Basen, welche in die Gypslösung übergeht, immer ein Multiplum von jener ist, welche ein gleiches Volum destillirtes Wasser aus demselben Quantum Ackererde aufnimmt. Magnesia und Kali werden demnach durch Gyps im Boden verbreitbar gemacht. — Weitere Versuche ergaben Liebig, daſs die Ackererde für Kalk ein ähnliches Absorptionsvermögen besitzt, wie für Ammoniak und Kali. Ein Liter verschiedener Bodenarten nahm bei so lange fortgesetzter Behandlung mit Kalkwasser, bis dieses seine alkalische Reaction nicht mehr verlor, 2,397 bis 3 Grm. Kalk auf; ein Liter Torfpulver absorbirte sogar 6,301 Grm. Bodenkunde.

Auch P. P. Dehérain (1) beobachtete, daſs ein Zusatz von Gyps zur Ackererde Kali in Freiheit setzt. Auf die Löslichkeit der Kieselsäure und der gebundenen Phosphorsäure, wie auf die Absorption des Ammoniaks und die Bildung der Salpetersäure hat Gyps dagegen keinen Einfluſs. Dehérain fand ferner, daſs doppelt-kohlens.

(1) Compt. rend. LVI, 965; Bull. soc. chim. V, 279; Rép. chim. appliquée V, 247; Sill. Am. J. [2] XXXVI, 419; Chem. Centr. 1864, 125.

Bodenkunde. Kali viel weniger von der Ackererde absorbirt wird, als die übrigen Kalisalze; Er wirft die Frage auf, ob Gyps das vorhandene Kali vielleicht in doppelt-kohlens. Salz überführe.

Hervé Mangon (1) besprach die Bewässerung der Wiesen unter verschiedenen klimatischen Verhältnissen. Die wichtigsten Functionen der Berieselungswässer bestehen nach Seiner Ansicht in der Regelung der Temperatur des Bodens (Abkühlung in südlicheren, Erwärmung in nördlicheren Gegenden), in der Einleitung eines langsamen Verbrennungsprocesses (insofern der Kohlensäuregehalt des abfliefsenden Wassers vergröfsert, der Sauerstoffgehalt verringert ist) und in der Zufuhr stickstoffhaltiger Verbindungen. Aus dem letzteren Einflufs erklärt Er die auffallende Thatsache, dafs im nördlichen Frankreich, in England und Schottland nach der Landessitte derselben Bodenfläche 100 bis 200mal soviel Wasser zugeführt wird, als im südlichen Frankreich, Spanien und Algier, wo die intensivere Nitrification im Boden eine Zufuhr von Aufsen entbehrlich mache. Eine vollständige Erklärung der Wirkungsweise der Bewässerung hält Derselbe übrigens jetzt noch nicht für möglich.

Hervé Mangon (2) hat ferner Untersuchungen über die Menge und die Zusammensetzung der festen Stoffe, welche einige französische Flüsse dem Meere zuführen, mitgetheilt und die Nothwendigkeit erörtert, solchen Flufsschlamm für die Agricultur zu verwerthen. Die Durance entzieht dem Festlande in einem Jahr 10,770,313 Cubikmeter fester Substanzen, im Gesammtgewicht von über 17 Millionen Tonnen.

Blondeau (3) giebt für die Humificirung des Holzes und die Eigenschaften des Humus folgende Erklärung.

(1) Compt. rend. LVI, 292; Rép. chim. appliquée V, 81. — (2) Compt. rend. LVII, 904; Bull. soc. chim. VI, 62. — (3) Compt. rend. LVII, 414; Instit. 1863, 291; Chem. Centr. 1864, 252.

In todtem Holz entwickelt sich unter günstigen Temperatur- und Feuchtigkeitsverhältnissen auf Kosten der stickstoffhaltigen Substanzen eine Vegetation von Mycodermen, welche die Cellulose in einer eigenthümlichen, mit einem grofsen Absorptionsvermögen für Ammoniak und wasserstoffhaltende Gase überhaupt, wie auch für Sauerstoff begabten Modification, analog der von Blondeau beschriebenen Fulminose (vgl. S. 567) zurückläfst; ein Theil der incrustirenden Materie (Sclerogen) bleibt derselben im feinzertheilten Zustande, als in Alkalien und in Schwefelsäure mit brauner Farbe lösliche Substanz beigemengt. Die Absorption des Ammoniaks durch den Humus und die in diesem durch langsame Verbrennung des Ammoniaks stattfindende Bildung von Salpetersäure (von welcher das Leuchten des todten Holzes herrühre) sind demnach von jener Modification der Cellulose abzuleiten, die braune Färbung von der löslichen, die modificirte Cellulose durchtränkenden Ammoniakverbindung des Sclerogens. Von den Mycodermen ist weiter nicht die Rede. Bodenkunde.

F. Mohr (1) macht darauf aufmerksam, dafs die Eigenschaft der Dammerde, Jauche und Salze zu binden, schon 1836 (also vor Thomson, Huxtable, Way und Liebig) von J. P. Bronner beobachtet und in ihrer Bedeutung richtig aufgefafst wurde.

Einen wichtigen Beitrag zur Lehre von der Erschöpfung des Bodens hat F. Crusius (2) durch die Veröffentlichung der, einen 35jährigen Zeitraum umfassenden Buchführung eines gröfseren landwirthschaftlichen Betriebes geliefert. Wir können diesem werthvollen Documente, auf welches wir bezüglich der Einzelnheiten verweisen, nur die folgenden Endergebnisse entnehmen. In 16 Jahren betrug I. die Ausfuhr an Bodenbestandtheilen in den ver-

(1) Ann. Ch. Pharm. CXXVII, 125; Rép. chim. appliquée V, 328. — (2) J. pr. Chem. LXXXIX, 403; XC, 379 und 479.

Bodenkunde. kauften Naturalien, und II. die Zufuhr in dem Theil des Düngers, der nicht von den Feldern des Gutes stammte, in Centnern an :

	PO_5	KO	SiO_3	CaO	MgO
I.	1227,64	707,81	207,16	267,82	312,31
II.	444,56	1119,41	1534,91	967,61	405,33
Unterschied	—783,08	+411,60	+1327,75	+699,79	+93,02

Crusius hält diese von 1845-1860 gesammelten Daten, bei dem durchaus gleichförmigen und regelmäſsigen Betrieb, auch für den Zeitraum von 1826 - 1845 gültig. Da das bebaute Areal eine Fläche von 670 sächsischen Ackern einnimmt, so ergiebt sich für 1 Acker eine jährliche Bereicherung von 3,8 Pfd. Kali, 12,3 Pfd. Kieselsäure, 6,5 Pfd. Kalk und 0,8 Pfd. Magnesia, dagegen ein jährlicher Verlust von 7,3 Pfd. Phosphorsäure. Der Einfluſs dieser Aenderung des Bodenbestandes ist aus der nachstehenden Zusammenstellung ersichtlich. Die Columnen A. und B. sind nach Crusius' jährlichen Angaben für den Durchschnitt von je 5 Jahren berechnet, Columne C. ist von Crusius selbst gegeben. A. bezeichnet den Ertrag des Gutes in Garbenschocken, B. die ausgedroschene Frucht in Dresdener Scheffeln, C. die Zahl der Scheffel $\left(100\,\frac{B}{A}\right)$, welche aus je 100 Schock Garben ausgedroschen wurden.

	Waizen			Roggen			Gerste			Hafer		
	A.	B.	C.	A.	B.	C.	A.	B.	C.	A.	B.	C.
1826-30	364	525	147	850	1418	166	486	103	236	610	184	303
1831-35	342	464	135	1054	1804	170	491	102	207	575	189	370
1836-40	314	421	133	1072	1701	154	519	109	210	714	233	326
1841-45	472	525	125	1370	1869	140	510	105	205	683	241	360
1846-50	528	656	124	1683	2652	156	557	116	212	989	303	326
1851-55	663	666	103	1416	1620	121	603	111	184	939	250	267
1856-60	558	578	108	1576	1980	125	642	111	175	842	254	304

Während die Gesammtproduction in Folge der besseren Bearbeitung des Bodens, der zunehmenden Verwitterung und der Zufuhr halmbildender Aschenbestandtheile überall

gestiegen ist, hat sich der Ertrag an Körnern, mit Ausnahme des Hafers, bei welchem eine Aenderung nicht bemerkbar ist, relativ verringert. In einem 35jährigen Zeitraum ist die von derselben Quantität Garben gedroschene Frucht bei Roggen von 100 auf 75, bei Gerste auf 74 und bei Waizen auf 70 gesunken.

Pflanzenentwickelung.

Auf eine von A. W. Hofmann und F. O. Ward (1) gegebene lichtvolle Erörterung der verschiedenen Ansichten über Pflanzencultur im Zusammenhang mit der Düngerfrage können wir hier nur hinweisen.

Lawes, Gilbert und Evan Pugh (2) haben Beobachtungen über den Stickstoffgehalt der Ernten mitgetheilt. Auf einem englischen Acre erhielten Sie bei immer wiederholter Cultur einer und derselben Pflanze :

durch	während einer Dauer		einen jährlichen	mittleren Stickstoffertrag
Waizen	von 16 Jahren	ungedüngt.	von	24,4 Pfd.
Gerste	„ 8 „	ungedüngt.	„	24,7 „
Bohnen	„ 12 „	ungedüngt.	„	47,8 „
Wiesengras	„ 7 „	ungedüngt.	„	39,7 „
Turnips	„ 8 „	mit Mineraldünger	„	42,0 „

Sie bestätigen zugleich die bekannte Thatsache, daſs bei Leguminosen und Turnips der Ertrag durch stickstoffhaltige Dünger nur wenig, durch reinen Mineraldünger dagegen bedeutend gesteigert wird, während bei den Cerealien das umgekehrte Verhältniſs stattfindet. Der nach der Düngung mit Ammoniaksalzen in der Ernte erhaltene Zuwachs an Stickstoff entsprach niemals der Hälfte des im Dünger zugeführten; der zurück bleibende Ueberschuſs scheint in eine nicht direct assimilirbare Form überzugehen, sofern die folgenden Ernten selbst bei Zufuhr von Mineraldünger kaum $^1/_{10}$ dieses Ueberschusses ergaben. Lawes, Gilbert und Pugh besprechen dann die möglichen Quellen

(1) A. W. Hofmann's Report (vgl. S. 722), 150. — (2) In der S. 602 angef. Abhandl.

Pflanzenentwickelung.

des Stickstoffs für die Pflanze; Sie vermuthen, daſs die hauptsächlichste durch die Absorptionsfähigkeit des Bodens für Stickstoffverbindungen gegeben sei; die Aufnahme von Ammoniak aus der Luft durch die Pflanze selbst halten Sie für unerheblich und auch die in den atmosphärischen Niederschlägen dem Boden zugeführten Stickstoffverbindungen für durchaus ungenügend. Nach Ihren und Way's Bestimmungen betrug der Stickstoff, welcher in der Form von Ammoniak und Salpetersäure durch Regen, Reif, Schnee und Hagel jährlich einem Acre Land zugeführt wurde, in Pfunden :

	1853.	1855.	1856.	Mittel
Als Ammoniak	5,67	5,86	7,85	6,46
„ Salpetersäure	nicht bestimmt	0,77	0,73	0,75
Im Ganzen	—	6,63	8,58	7,21.

J. J. Pierre (1) hat weitere Studien über die Rapspflanze veröffentlicht, welche sich auf den Oelgehalt der einzelnen Organe in den verschiedenen Phasen der Vegetation beziehen. — Derselbe hat ferner auszugsweise (2) das Ergebniſs von Untersuchungen über die Entwickelung der Rapssamen mitgetheilt. Wir entnehmen Seiner Notiz, daſs die Zunahme der Bestandtheile des Samens keine gleichmäſsige und der des Samens selbst nicht proportional ist. Während das Gewicht des letzteren zunimmt

im Verhältniſs von 1 : 7 (0,5 bis 3,5 Mgrm.), wächst die

Gesammtmenge	des Oels „ „ „	1 : 33
	„ Kalks „ „ „	1 : 6,5
	der Phosphorsäure „ „ „	1 : 5,5
	des Stickstoffs „ „ „	1 : 4,5
	der übrigen org. Subst. „ „ „	1 : 4,0
	des Kali's „ „ „	1 : 2,5

Die Zunahme des Oelgehaltes im Samen erreicht erst mit dem völligen Abschluſs der Vegetation ihre Grenze. An die Resultate Seiner früheren Untersuchung (3) an-

(1) Ann. ch. phys. [3] LXIX, 385. — (2) Compt. rend. LVI, 677. — (3) Jahresber. f. 1860, 700.

knüpfend, schliefst Pierre, dafs der Same in der letzten Vegetationsperiode sich grofsentheils oder ausschliefslich auf Kosten der in dem Stengel und den Blättern aufgespeicherten Nährstoffe ausbildet. Pflanzenentwickelung.

In kranken Rapsblättern fand Pierre (1) für ein gleiches Gewicht im frischen oder trocknen Zustande den Stickstoffgehalt ungefähr um $^1/_5$, und den Gehalt an Aschenbestandtheilen etwa um $^2/_5$ gröfser als in gesunden; insbesondere enthielten die ersteren ein weit gröfseres Verhältnifs von phosphors. Kalk, die organische Substanz war dagegen verringert.

Nach P. Thénard (2) wird der Schwefelgehalt der Düngersäure (*Acide fumique*) (3) bei Zusatz von Gyps zur Düngermischung erheblich vermehrt, indem der Dünger gleichzeitig einen eigenthümlichen Lauchgeruch entwickelt und die Strohpartikeln sich mit einer reichlichen Krystallisation von Schwefel überziehen. Thénard wurde durch diese Beobachtung auf die Vermuthung geleitet, dafs die Bildung der schwefelhaltigen ätherischen Oele in den Pflanzen ebenfalls durch die Einwirkung des freien oder gebundenen Schwefelwasserstoffs auf die Kohlenhydrate stattfinde. Als Beweis für die Möglichkeit einer solchen Bildungsweise führt Er folgenden synthetischen Versuch an. Wird Rohrzucker mit Schwefelwasserstoff-Schwefelammonium in einer verschlossenen Röhre auf 130° erhitzt, so erhält man neben Mehrfach-Schwefelammonium und verschiedenen neugebildeten organischen Substanzen eine auf der Mischung schwimmende leichte ölige, in Wasser unlösliche, in Alkohol wenig und in Aether leicht lösliche Substanz, welche nach dem Waschen mit Säuren und Alkalien bei der Destillation in ein zurückbleibendes Harz

(1) Compt. rend. LVII, 593; Instit. 1863, 313; Rép. chim. appliquée V, 449. — (2) Compt. rend. LVI, 832; Instit. 1863, 133; Bull. soc. chim. V, 478; J. pr. Chem. LXXXIX, 384; Chem. Centr. 1864, 481. — (3) Jahresber. f. 1857, 631.

und in ein flüchtiges stickstofffreies Oel von Zwiebelgeruch zerfällt. Letzteres enthielt bei Thénard's Versuch 27 pC. Schwefel, schien übrigens nach dem von 95 bis 140° steigenden Siedepunkt ein Gemenge zu sein. Aehnliche Producte entstehen bei Anwendung der Schwefelverbindungen der Alkalimetalle.

Dünger. H. Vohl (1) untersuchte aus Seefischen bereiteten norwegischen Guano, E. Harms (2) einen Seemuscheldünger. A. Müller (3) machte weitere Mittheilung über die Conservirung des Harns, die Gährung desselben und seine Verwerthung zur Gewinnung von Ammoniak, ferner (4) über Conservirung der Fäces zum Zweck der Anwendung als Dünger. A. Mosselmann (5) beschrieb die Darstellung eines als „animalisirter Kalk" bezeichneten haltbaren Düngerpräparates aus Harn, Kalk und festen Excrementen.

Nahrungsmittel. Stärkmehl. Nach Payen (6) wird das Stärkmehl der Cacaobohnen, wie alle aus sehr feinen Körnern bestehenden Stärkmehlarten, durch Jod nur schwach violett gefärbt; Stärke oder Getreidemehl, welche präparirter Cacaomasse zugesetzt worden sind, lassen sich daher durch die tiefblaue Färbung mit Jod nachweisen.

Mehl, Brod. J. A. Barral (7) besprach die Bereitung des Waizenmehls, den Gehalt verschiedener Sorten desselben an Stickstoff und Gluten und den Gehalt des Brodes an Wasser

(1) Dingl. pol. J. CLXVIII, 388; Chem. Centr. 1863, 944; Rép. chim. appliquée V, 329. — (2) Arch. Pharm. [2] CXVI, 143; Chem. Centr. 1864, 256. — (3) J. pr. Chem. LXXXVIII, 211. — (4) J. pr. Chem. LXXXVIII, 227. — (5) Compt. rend. LVI, 1261; Dingl. pol. J. CLXX, 308. — (6) J. pharm. [3] XLI, 367; Zeitschr. anal. Chem. 1863, 444; Chem. Centr. 1864, 544; Dingl. pol. J. CLXXIII, 400. — (7) Compt. rend. LVI, 834, 1118; Rép. chim. appliquée V, 241; Chem. Centr. 1863, 953; Dingl. pol. J. CLXX, 137.

und Stickstoff. In der Kruste des frischen Brodes fand Er nahezu doppelt so viel Stickstoff (1,96 pC.), als in der Krume (1,06 pC.); in dem in Wasser löslichen Antheil der Kruste sogar 7,8 pC., im löslichen Theil der Krume dagegen nur 2 bis 3 pC. Barral vermuthet, daſs beim Backen vorzugsweise in der Kruste ein Theil des Glutens in eine lösliche Modification übergeht. Nach besonderen von Ihm ausgeführten Versuchen verwandelt sich Gluten, in einer zugeschmolzenen Röhre auf 220° erhitzt, in einigen Augenblicken in eine braune alkalisch reagirende Flüssigkeit von eigenthümlichem Geruch, welche durch Säuren gelb gefällt, durch Alkalien und Alkohol nicht verändert wird. Mehl, Brod.

S. de Luca (1) hat altrömisches Brod (2), das bei der Ausgrabung eines Backhauses zu Pompeji gefunden wurde, beschrieben und analysirt. Dasselbe hat sich unter Beibehaltung seiner Form, welche mit der in Sicilien jetzt noch üblichen übereinstimmt, in eine harte, schwarzbraune Masse von Steinkohlenglanz verwandelt. Die Kruste ergab im Mittel 2,8 pC., die Krume 2,6 pC. Stickstoff; die übrigen Bestandtheile fanden sich in den einzelnen Broden und ihren verschiedenen Schichten in wechselndem Verhältniſs. — Der in derselben Backstube aufgeschüttete Waizen, in Bezug auf äuſsere Form ebenfalls vollkommen erhalten, ist braunschwarz und porös; er enthält im Perisperm, obschon dasselbe das Zellgewebe noch deutlich zeigt, weder Stärkmehl, noch Zucker, Gluten oder Fett; der Wassergehalt betrug 22,1 pC. Die von de Luca gefundene Zusammensetzung dieser 1800 Jahre alten Körner ist unter I, und zum Vergleich die Zusammensetzung des gewöhnlichen Waizens nach Boussingault unter II ge-

(1) Compt. rend. LVII, 475, 498; Instit. 1863, 273, 281; J. pharm. [3] XLIV, 304, 398; Chem. Centr. 1864, 319; J. pr. Chem. XCII, 14. — (2) 81 Laibe, meist 500-600 Grm., einige 700-800, und einer 1240 Grm. wiegend.

geben, beide für die bei 100° getrocknete Substanz. Es enthalten 100 Th. von

	C	H	O	N	Asche
I.	68,9	4,4	5,5	3,0	18,2
II.	46,1	5,8	43,4	2,3	2,4.

Den grofsen Aschengehalt in I leitet de Luca von dem durchgesickerten Wasser ab. — Berthelot (1) hat bezüglich dieses antiken Waizens erörtert, dafs die Veränderung der ursprünglichen Körner durch Bildung von Kohlensäure und Wasser auf Kosten ihrer eigenen Substanz und unter Ausscheidung eines kleinen Antheils Stickstoff bei völligem Luftabschlufs stattgefunden haben könne, analog dem Vorgang bei der Bildung der Braunkohle.

Gerste und Malz. J. C. Lermer (2) veröffentlichte vergleichende Untersuchungen der Gerste und des daraus dargestellten Malzes. Der Verlust der Gerste beim Einweichen in Wasser betrug 1,04 pC., der weitere bis zur Verwandlung in trockenes Malz (Gerste und Malz bei 120° getrocknet) 10,15 pC., der gesammte Malzverlust demnach 11,19 pC. 100 Th. Gerste (I) und 88,81 Th. Malz (II) enthielten :

	Stärkmehl	Proteïnstoffe	Dextrin	Zucker	Oel	Gerbsäure und Bitterstoff	Cellulose	Asche und sonstige Bestandth.
I.	68,43	16,25	6,68	—	3,08	Spuren	7,10	3,51
II.	48,86	15,99	6,86	2,03	2,50	Spuren	7,31	5,26

Bezüglich des wenig erheblichen Betrages der Mineralsubstanzen, welche beim Weichprocefs ausgelaugt werden, sowie bezüglich der Elementaranalyse der ganzen Gerste und des Malzes verweisen wir auf die Abhandlung. Beim Einweichen der Gerste (bis zur Quellreife derselben war 4tägige Behandlung mit öfters erneuertem Wasser, im Ganzen etwa 28 Th. auf 4 Th. Gerste, erforderlich) findet eine reichliche Entwickelung von Kohlensäure und Stickgas statt; bei längerer, mehrwöchentlicher Dauer des

(1) J. pharm. [3] XLIV, 402; Rép. chim. appliquée V, 465. — (2) Vierteljahrsschr. pr. Pharm. XII, 4.

Weichprocesses mischt sich diesen Gasen in Folge eintretender Fäulnifs Wasserstoff, Grubengas und wenig Schwefelwasserstoff bei, jedoch, wie Lermer durch eine besondere Untersuchung (1) feststellte, nicht in constantem Verhältnifs; in der Flüssigkeit sind dann Valerian- und Buttersäure enthalten. — Bemerkenswerth ist noch, dafs Lermer in dem frischen Weichwasser Bernsteinsäure (auf 1 Scheffel Gerste etwa 30 Grm.) nachgewiesen hat.

Zuckerfabrikation.

Alvaro Reynoso (2) besprach abermals die Anwendung des schwefligs. Kalks mit überschüssigem Kalk zur Klärung des Zuckersaftes. Payen (3) erstattete Bericht über die Methoden von Reynoso und von Possoz und Périer (4). — Verbesserungen, welche L. Kefsler (5) in der Behandlung der Runkelrüben vorgeschlagen hat, bestehen 1) in der Gewinnung des Saftes durch methodisches Auslaugen (Deplaciren) statt durch Auspressen; 2) in der Klärung durch successive Anwendung von Magnesia ($1^1/_2$ pC. vom Gewicht der Rüben), welche die nachtheiligen Wirkungen des Kalks auf den rohen Saft nicht haben soll, und weiteren Zusatz von 1 pC. dünner Kalkmilch zum bereits geklärten oder filtrirten Saft, um die Bildung von Invertzucker während des Eindampfens zu verhüten; 3) in der Abscheidung des nach dieser zweiten Klärung gelöst bleibenden Kalks durch Oelsäure. Der auf 20 bis 25° Baumé eingedampfte Saft wird auf Filtra gegeben, welche ein Gemenge von grobpulverigen Coaks oder Sandstein mit 15 pC. Oelsäure enthalten. Der abfliefsende Syrup ist klar, neutral und von nur schwachem Oelgeschmack, der bei einmaligem Aufkochen verschwinden

(1) Vierteljahrsschr. pr. Pharm. XII, 206. — (2) Compt. rend. LVI, 46; Dingl. pol. J. CLXX, 63. — (3) Compt. rend. LVII, 78; Dingl. pol. J. CLXX, 64; Chem. Centr. 1864, 171. — (4) Jahresber. f. 1862, 680. — (5) Compt. rend. LVI, 132; Instit. 1863, 17; Rép. chim. appliquée V, 85, 252; Dingl. pol. J. CLXVIII, 291; Chem. Centr. 1863, 586; J. pr. Chem. XCI, 377.

Zuckerfabrikation.

soll. — Die Magnesia fällt Kefsler für diese Anwendung aus der Mutterlauge des Meerwassers durch Kalkmilch.

C. Stammer (1) hat weitere Versuche über die Fällbarkeit des Zuckers aus unreinen Lösungen (salzhaltiger Melasse) durch Strontian- oder Kalkhydrat und Weingeist beschrieben. Er empfiehlt, den auf diese Weise aus Runkelrübenmelasse gefällten, durch Auspressen und Auswaschen gereinigten Zuckerkalk zur Scheidung des Rübensaftes zu verwenden. Versuche, den Rübenbrei nach Zusatz von Kalkmilch mit Weingeist zu behandeln, um den Zuckergehalt im Prefsrückstand zu concentriren, ergaben Ihm kein günstiges Resultat. — Derselbe theilte ferner (2) Untersuchungen über den Betrag der unvermeidlichen Verluste bei der Zuckerfabrikation mit.

E. Monier (3) hat bestätigt, dafs beim Kochen von Rohrzuckerlösungen nur dann erhebliche Mengen von Invertzucker gebildet werden, wenn dieselben freie Säure enthalten. — Nach J. Renner (4) rührt das zuweilen eintretende Feuchtwerden des raffinirten Rohrzuckers nicht von zerfliefslichen Salzen, sondern von Invertzucker her, der sich beim Sieden unter den oben angegebenen Umständen immer bildet, übrigens auch bei langsamem Filtriren des Saftes durch Kohlenfilter und selbst noch bei sorglos ausgeführtem Decken entstehen kann. Zum Feuchtwerden geneigter Zucker wird an dem Mangel des eigenthümlichen Glasklangs erkannt, welchen völlig reine Zuckerbrode beim Anschlagen an die Spitze geben; ein Gehalt von nur 0,4 pC. Invertzucker macht die Brode schon klanglos.

G. Panten (5) berichtete über die Vortheile, welche die Anwendung des Stammer'schen Chromoscops (6) bei der Prüfung von Rohzucker und Melassen bietet.

(1) Dingl. pol. J. CLXVII, 186, 207; CLXIX, 148. — (2) Dingl. pol. J. CLXX, 121. — (3) Compt. rend. LVI, 668; Rép. chim. appliquée V, 177; Chem. Centr. 1863, 589; Dingl. pol. J. CLXIX, 147. — (4) Dingl. pol. J. CLXVIII, 143. — (5) Dingl. pol. J. CLXX, 391. — (6) Jahresber. f. 1861, 879.

F. Anthon (1) beschrieb, wie Stärkezucker (durch längeres Schmelzen der ausgepreſsten ersten Krystallisation bei möglichst niedriger Temperatur) in harten und dichten körnig krystallinischen Broden erhalten werden kann. Stärkezucker.

Pasteur (2) hat über den Einfluſs des atmosphärischen Sauerstoffs bei der Bereitung des Weins Folgendes mitgetheilt. Frisch gekelterter Most enthält nur Kohlensäure und Stickstoff, aber keinen Sauerstoff gelöst (1 Liter gab 58 CC. Gas, in 100 Vol. 78,5 CO_2 und 21,5 N enthaltend); der Luft dargeboten absorbirt er Sauerstoff, der jedoch durch die vorhandenen oxydirbaren Substanzen so schnell gebunden wird, daſs er bis zum Eintritt der Gährung nicht in freiem Zustande nachweisbar ist. Vorübergehend kann der Most, wenn er mit Luft geschüttelt wurde, eine geringe Menge Sauerstoff in Lösung halten; er nimmt in diesem Falle eine dunklere Farbe und einen schwach ätherischen Geruch an und gährt rascher und lebhafter als solcher Most, der dem Luftzutritt nur wenig ausgesetzt war. Pasteur hält deſshalb ein vorläufiges Imprägniren mit Sauerstoff für geeignet, die Gährung in rascher Folge zum Abschluſs zu bringen. — Selbstverständlich enthält auch der gährende Most wie der frische Wein nur Kohlensäure; erst nach dem Ueberfüllen des jungen Weins in Fässer verringert sich dessen Kohlensäuregehalt in Folge der Gasdiffusion durch die Wandungen; der Sauerstoff der eindringenden Luft wird von den oxydirbaren Bestandtheilen des Weins gebunden und der Stickstoff bis zur Sättigung gelöst. In einem Liter jungen Weins, der dem Gährgefäſse entnommen war, fand Pasteur 1,481 Liter Kohlensäure bei 7°; in demselben Wein nach zweijähriger Aufbewahrung und zweimaligem Ueberfüllen nur noch 200 CC. im Liter; der Stickstoffgehalt in demselben Volum Wein.

(1) Dingl. pol. J. CLXVIII, 456; Chem. Centr. 1864, 144. — (2) Compt. rend. LVII, 936, 981; Instit. 1863, 401; Bull. soc. chim. VI, 390; Chem. Centr. 1864, 212.

Wein. betrug bei allen von Pasteur untersuchten Weinen etwa 16 CC. (1). — Pasteur berechnet das Maximum von Sauerstoff, welches der Wein bei 3- bis 4jähriger Lagerung im Faſs aufnimmt, aus dem Betrag der Verdunstung auf 30 bis 40 CC. für jedes Liter; Er schlieſst aus besonderen Versuchen, daſs von dieser allmälig stattfindenden Oxydation, die sich, wiewohl schwächer, auch in Flaschen noch fortsetzt, die Verbesserung des Weins und die Bildung der Absätze, überhaupt die Entwickelung derjenigen Eigenschaften, welche „altem Wein" zukommen, abhängig ist. Junger Wein, der in völlig luftdicht verschlossenen Gefäſsen aufbewahrt wird, behält seinen herben und grünen Geschmack und bildet keine Absätze. — Pasteur giebt noch an, daſs bei Luftabschluſs aufbewahrter Wein keinen freien Sauerstoff enthält; der Luft dargeboten sättige er sich dagegen in dem Maſse, daſs die gelöste Luft an Sauerstoff reicher werde als die atmosphärische. Nur wenn eine Haut von *Mycoderma vini* den Wein überzieht, nimmt er auch bei vollem Luftzutritt keinen Sauerstoff auf. — Eine Stütze finden Pasteur's Ansichten in den Angaben, welche Nicklès (2) über die Bereitung und Eigenschaften des Schaufelweins (*vin de pelle*) gemacht hat. Dieser (nur in Lothringen bekannte) Wein, welcher sogleich nach der Gährung das Arom und die wesentlichen Eigenschaften eines alten Weins besitzen soll, wird dort auf die Weise erhalten, daſs die zerquetschten Trauben in Kufen während 48 Stunden anhaltend mit eisernen Schaufeln oder Stangen durcheinander gearbeitet werden, wonach man sie der Ruhe überläſst. Die Gährung, die bis dahin durch die Bewegung gehindert war, tritt alsdann so schnell ein, daſs

(1) In seit drei Jahren in Flaschen aufbewahrtem Formichon-Wein von 1859 fanden Berthelot und A. Fleurieu (Compt. rend. LVII, 398; Chem. Centr. 1864, 207) Kohlensäure (in wechselnder und um so geringerer Menge, je länger die Gährung beendet war) und Stickstoff (etwa 20 CC. im Liter). Sauerstoffgas war keine Spur vorhanden. — (2) J. pharm. [3] XLIV, 393.

die Kämme schon nach 12 Stunden in die Höhe steigen. In diesem Zeitpunkt wird der Most in Fässer gezogen, die zu drei Viertheilen gefüllt und im leeren Theil geschwefelt werden und worin sich die Gährung vollendet. Die einflufsreichen Momente dieses Verfahrens sieht Nicklès darin, dafs die mechanische Bearbeitung, indem sie die Gährung verzögert, eine Concentration des Mostes durch vermehrte Verdunstung und eine intensive Einwirkung des Sauerstoffs herbeiführt, die Kämme der Trauben, sowie die gerbstoffhaltigen Hüllen zerkleinert und mit dem Saft in vielfältige Berührung bringt. Nicklès ist insbesondere der Ansicht, dafs die Einwirkung des Sauerstoffs die Bildung der Säuren und in Folge davon die der neutralen und sauren Aether begünstige. Gallussäure, die in den nicht nach diesem Verfahren bereiteten Weinen von gleicher Herkunft enthalten ist, findet sich in dem Schaufelwein nicht.

Wein

Béchamp (1) hat erörtert, dafs der frische rothe Wein vor der völligen Beendigung der stürmischen Gährung von den Kämmen abgezogen werden müsse, sofern in diesen bei Luftzutritt schnell Schimmelbildung stattfindet. Er hat zugleich Verbesserungen in dem Verfahren vorgeschlagen.

Nach Berthelot (2) verliert der Wein seinen Geruch in kurzer Zeit ganz vollständig, wenn er, auch bei Vermeidung aller Verdunstung (über Quecksilber), mit Sauerstoff gesättigt wird. Im ersten Augenblick nimmt derselbe allerdings, wie das entbundene correspondirende Volum von Stickstoff zeigt, nur die seinem Lösungsvermögen entsprechende Menge Sauerstoff auf; versucht man jedoch, das gelöste Gas durch Einleiten von Kohlensäure sogleich auszutreiben, so zeigen sich auf 1 Liter Wein

(1) Compt. rend. LVII, 674; Bull. soc. chim. VI, 63; Chem. Centr. 1864, 220; Dingl. pol. J. CLXXI, 303; Chem. News IX, 109. — (2) Compt. rend. LVII, 795; Chem. Centr. 1864, 211.

Wein. 10,5 CC., d. h. $^{2}/_{3}$ der ganzen anfänglich gelösten Menge gebunden. Auf diese erste rasche Absorption folgt während einiger Zeit eine langsamere: im Laufe zweier weiteren Tage hatte 1 Liter noch 10 CC., und nach abermals zwei Tagen noch 4,5 CC. aufgenommen. In der Wärme scheint diese Bindung von Sauerstoff, bei welcher die rothe Farbe des Weins sich erhöht, schneller stattzufinden; bei Zusatz von freiem Alkali ist sie eine fast augenblickliche. Berthelot hebt im Anschlufs hieran hervor, wie sorgfältig fertiger Wein vor Luftzutritt zu schützen sei, insofern 1 Liter Wein bei anhaltendem Contact mit 50 CC. Luft sein Bouquet verliere. — E. J. Maumené (1) fand, in Uebereinstimmung mit Seinen früheren Mittheilungen (2), diese Angaben nicht bestätigt; nach Ihm rührt der Erfolg in Berthelot's Versuchen vom angewandten Quecksilber her, dessen Wirkung um so schneller stattfinde, je unreiner es ist. — Berthelot (3) hat hierauf bestimmter erwiedert, dafs die Oxydation des (Burgunder) Weins beim Schütteln mit Sauerstoff oder mit Luft mit der Anwesenheit des Quecksilbers in keinem Zusammenhang stehe; Wein, welcher den Sauerstoff länger als einige Minuten in einfacher Lösung halten kann, sei ein verdorbener Wein. Berthelot ist der Ansicht, dafs die Absätze im Wein durch die Oxydation der aldehydartigen, von Ihm entdeckten Substanz (vgl. S. 772 f.) veranlafst werden, welche hierbei in einen harzigen Körper übergehe und sich mit einem Theil des Farbstoffs und des Weinsteins als unlösliche Verbindung abscheide, wefshalb auch der Wein meistens eine viel geringere Menge von Weinstein enthalte, als diejenige ist, welche seinem Lösungsvermögen für das reine Salz entspricht. — Im Bouquet der Weine nimmt Berthelot aufser den zusammengesetzten Aethern noch neutrale Producte der mäfsigen, von Pasteur

(1) Compt. rend. LVII, 957; Chem. Centr. 1864, 214. — (2) Jahresber. f. 1861, 928. — (3) Compt. rend. LVII, 983; Chem. Centr. 1864, 215.

beschriebenen Einwirkung des Sauerstoffs an. Nur die letzteren, zu welchen auch die aldehydartige Substanz gehört, verschwinden wieder bei fortgesetzter übermäfsiger Oxydation. Wein mit wohl entwickeltem Bouquet sei demnach ein intermediäres Product und ähnliches gelte auch für andere gegohrene Flüssigkeiten. — Auf abermalige, denselben Gegenstand betreffende Bemerkungen von Maumené (1), der Seine früheren Angaben aufrecht erhält, und von Berthelot (2) können wir nur hinweisen. Wein.

Weitere Mittheilungen von Berthelot (3) beziehen sich auf den Gehalt der Weine an zusammengesetzten Aethern. Er zeigt darin zunächst, wie nach der von Ihm festgestellten Thatsache, dafs in sehr verdünnten Flüssigkeiten die Menge der gebildeten zusammengesetzten Aether jener der Säure proportional ist (vgl. S. 461), die Menge des an Säuren getretenen Alkohols sich berechnen läfst, wenn die Menge des Wassers, des Alkohols und der freien Säure (diese durch Titriren) bestimmt wurde. Er giebt hierfür die Formel $y = 1{,}17\ A + 2{,}8$, in welcher A den Procentgehalt an Alkohol (als Aethylalkohol betrachtet und auf eine Mischung von reinem Alkohol und Wasser bezogen) und y das Gewicht des durch die Säure gebundenen Alkohols bezeichnet, wenn die ganze, der vorhandenen Säure äquivalente Menge von Alkohol = 100 gesetzt wird. Anwendbar bleibt diese Formel (deren Werth bei der Unsicherheit mehrerer Elemente, insbesondere bezüglich der Natur der Säure, etwas zweifelhaft erscheint), so lange der Alkoholgehalt 25 pC. nicht übersteigt und das Alter des Weins voraussetzen läfst, dafs der Gleichgewichtszustand (vgl. S. 458) bereits eingetreten ist. Berthelot bespricht ferner in allgemeiner Weise die successive Bildung zusammengesetzter Aether und die Abhängig-

(1) Compt. rend. LVII, 1032; LVIII, 187. — (2) Compt. rend. LVIII, 80. — (3) Compt. rend. LVII, 231; Dingl. pol. J. CLXXI, 220; Chem. Centr. 1864, 199; J. pr. Chem. XCII, 248.

Wein. keit derselben von der Zunahme oder Verminderung des Alkohol- und Säuregehaltes im Wein. — Bezüglich der Natur der im Wein enthaltenen Säuren schliefst Berthelot in einer späteren Abhandlung (1), dafs dieselben zum gröfsten Theil nichtflüchtige mehrbasische sind, sofern der Wein gewöhnlich den Geruch der fetten Säuren nicht zeigt und, mit seinem gleichen Volum Aether geschüttelt, an diesen nur unerhebliche Spuren von Säure abgiebt. Da überdies Aether aus Wein, der mit Kali schwach übersättigt wurde, nur Spuren zusammengesetzter Aether aufnimmt (die denselben entsprechende Menge Alkohol beträgt nur 0,0033 bis 0,0083 pC. vom Gewichte des Weins), so müssen die im Wein enthaltenen zusammengesetzten Aether wesentlich Aethersäuren sein, wie sie nach besonderen Versuchen Berthelot's bei der Einwirkung mehrbasischer Säuren (Bernsteinsäure, Weinsäure) auf eine Mischung von 10 Th. Alkohol und 90 Th. Wasser entstehen und welche nicht sowohl auf den Geruch als auf den Geschmack influiren. — Schüttelt man Wein in der Kälte mit Aether und verdunstet den ätherischen Auszug bei gewöhnlicher Temperatur und unter Luftabschlufs, so bleibt ein weniger als 0,1 pC. vom Gewichte des Weins betragender Rückstand, in welchem der allgemeine Weingeruch und der besondere des untersuchten vereinigt sind, während der extrahirte Wein dieselben vollständig verloren hat. In diesem durch die Einwirkung der Wärme wie der Luft sehr leicht veränderlichen (aus Burgunder- und Bordeauxwein erhaltenen) Extract fand Berthelot 1) eine kleine Menge Amylalkohol; 2) ein in Wasser unlösliches flüchtiges Oel, vielleicht Oenanthäther (*éther oenanthique*); 3) wenig freie Säure und gelben Farbstoff; 4) als wichtigsten, den Weingeschmack und das Arom des Weins

(1) Compt. rend. LVII, 287; Dingl. pol. J. CLXXI, 224; Chem. Centr. 1864, 202.

hauptsächlich bedingenden Stoff eine nicht flüchtige, in Wasser, Alkohol und Aether lösliche Substanz, welche ihrer wässerigen Lösung durch Aether entzogen wird, durch die Einwirkung der atmosphärischen Luft sehr schnell zerstört zu werden scheint und gegen ammoniakalische Silberlösung, gegen alkalische Kupferoxydlösung und gegen Kalilauge das Verhalten der Aldehyde zeigt. Von dem gewöhnlichen Aldehyd (den Berthelot im Wein nicht auffand) ist diese Substanz verschieden; 5) einen schwerflüchtigen Körper von schwachem Weingeruch, welcher nicht auf ammoniakalische Silberlösung wirkt und vielleicht nur ein Zersetzungsproduct des vorhergehenden ist. Eine genauere Untersuchung dieser Substanzen war ihrer geringen Menge wegen nicht möglich. Wein.

Maumené (1) leitet nach synthetischen Versuchen den Weingeruch von Oenanthäther (den Er durch Destillation der frischen Weinhefe mit Wasser erhielt) und das Bouquet von Buttersäureäthyläther, Baldriansäureamyläther und ähnlichen zusammengesetzten Aethern der Fettsäurereihe ab.

Nach Beobachtungen von Béchamp (2) bildet sich bei der alkoholischen Gährung des Zuckers stets (und auch bei Abschlufs des Sauerstoffs der Luft) etwas Essigsäure neben einer geringeren Menge ihrer Verwandten von höherem Siedepunkt. Das Gährungsproduct von 19 Kilogrm. Rohrzucker lieferte 65 Grm. krystallisirtes essigs. Natron und aus diesem wurden etwa 2 CC. ölartiger Säuren abgeschieden. Pasteur (3) bestätigt die Bildung der

(1) Compt. rend. LVII, 482, wo Dumas mittheilt, dafs Er bezüglich des Bouquet's schon früher zu demselben Resultat gekommen sei; J. pharm. [3] XLV, 90; Chem. Centr. 1864, 210. — (2) Compt. rend. LVI, 969, 1086, 1281; Rép. chim. pure V, 575; Chem. Centr. 1864, 216, 218; J. pr. Chem. XCI, 91. — (3) Compt. rend. LVI, 989; 1109; Rép. chim. pure V, 576; Chem. Centr. 1864, 217, 218; J. pr. Chem. XCI, 92.

Wein. Essigsäure bei der alkoholischen Gährung. Er vermuthet aber, dieselbe sei nicht ein unmittelbares Gährungsproduct des Zuckers, sondern sie entstehe durch die Wirkung eines der Bierhefe häufig beigemengten fadenförmigen Ferments. Die schon von Lavoisier beobachtete Säure sei wohl zum gröfseren Theil durch Einwirkung der Luft auf den Alkohol entstanden. — Maumené (1) bestreitet dagegen Béchamp's Angaben; gut bereiteter Wein enthält nach Ihm keine Essigsäure. Béchamp (2) hat hierauf durch neue Versuche gezeigt, dafs auch der frische filtrirte Most bei der Destillation flüchtige Säuren liefert, deren Menge sich zu der bei der Gährung desselben Mostes gebildeten ungefähr wie 1 zu 5 verhält. S. de Luca (3) erinnert ebenfalls daran, dafs Silvestri und Gianelli (4) in toscanischem Wein die Anwesenheit von Essigsäure und auch von Glycerin dargethan hatten.

Milch. A. Müller (5) machte Mittheilung darüber, wie sich die Bestandtheile der Milch beim Buttern in die einzelnen Producte vertheilen; ferner (6) über die süfse Milchgährung (Auflösung der Häute, welche die Fettkügelchen einhüllen), die Aufrahmung und die Butterungsreife der Milch, und weiter (7) über die Umstände, welche auf die saure Milchgährung von Einflufs sind.

Viehmästung. J. Reiset (8) beschrieb vergleichende Versuche über den Werth der Runkelrüben, im rohen und gekochten Zustand und als ausgeprefstes Mark, zur Viehmästung.

---

(1) Compt. rend. LVII, 898; Chem. Centr. 1864, 219. — (2) Compt. rend. LVII, 496; Chem. Centr. 1864, 219. — (3) Compt. rend. LVII, 520; J. pharm. [3] XLIV, 496; Chem. Centr. 1864, 220. — (4) Jahresber. f. 1859, 738 — (5) J. pr. Chem. LXXXVIII, 234. — (6) J. pr. Chem. XC, 352; Chem. Centr. 1864, 656. — (7) J. pr. Chem. XC, 354; Chem. Centr. 1864, 656. — (8) Compt. rend. LVI, 605; Rép. chim. appliquée V, 246.

R. Jacobi (1) machte Mittheilung über die Gewinnung und Verwerthung der Torfe im Allgemeinen und eines solchen in der russischen Grafschaft Borch, in der Nähe von Twer vorkommenden insbesondere. Rob. Hoffmann (2) untersuchte verschiedene Torfe und bestimmte ihr Verhalten gegen Wasser, Wasserdampf und Ammoniak. — Grundmann (3) besprach den Einfluſs der Verwitterung auf Steinkohlen. Nach neunmonatlicher Lagerung verloren Kleinkohlen, hauptsächlich durch Bildung von Kohlensäure, fast 58 pC. an Gewicht; der Wasserstoffgehalt nahm nur wenig ab. — Die Bereitung der Coaks wurde von Barré (4) beschrieben. — E. S. Wayne (5) machte auf den Natrongehalt der Steinkohlen aufmerksam. Am äuſseren Boden einer Destillirblase, welche lange Zeit ausschlieſslich mit Coaks geheizt wurde, beobachtete Er einen Beschlag, der neben Thonerde, Kieselsäure und Eisenoxyd auch schwefels. Natron enthielt. Brennstoffe.

G. Thenius untersuchte Torf von Salzburg (6) und Braunkohle von Ellnbogen (7) bezüglich ihrer Verwendbarkeit zur Darstellung von Photogen und Paraffin. H. Lahore (8) beschrieb einen Apparat mit drehbaren Retorten zur Destillation von Schiefern, Asphalt und ähnlichem Material; W. M. Williams (9) einen zu solchen Destillationen bestimmten Flammenofen. J. J. Breiten- Leuchtstoffe. Paraffin und Kohlenwasserstoffe zur Beleuchtung.

(1) Dingl. pol. J. CLXVIII, 295. — (2) J. pr. Chem. LXXXVIII, 206; im Ausz. Chem. Centr. 1863, 522; Bull. soc. chim. V, 428. — (3) Dingl. pol. J. CLXIX, 320; Chem. Centr. 1864, 735. — (4) Ann. min. [6] IV, 1. — (5) Chem. News VII, 145. — (6) Dingl. pol. J. CLXIX, 362; CLXX, 296, 361. — (7) Dingl. pol. J. CLXIX, 467. — (8) Aus Armengaud's Génie industriel 1862, Decemb., 304 in Dingl. pol. J. CLXX, 104. — (9) Aus le Technologiste 1863, Juni, 458 durch polyt. Centralbl. 1863, 1163 in Dingl. pol. J. CLXX, 106.

lohner (1) theilte ein Verfahren mit, um die aus Torftheer erhaltenen Oele, welche wegen ihres niedrigen Siedepunktes bei hohem spec. Gewicht nur unvollkommene Leuchtstoffe sind und in Folge ihres Gehaltes an oxydirbaren Stoffen bei der Aufbewahrung eine dunkle Farbe annehmen, durch schwaches Glühen zu verbessern. Die vorläufig schon mit Lauge und Schwefelsäure behandelten Oele werden bei rascher Destillation durch ein zum Rothglühen erhitztes flaches eisernes Rohr getrieben und die verdichteten Producte (etwa 92 pC. des zur Destillation kommenden Oeles betragend) wie gewöhnlich gereinigt und geschieden. Die so erhaltenen Oele (Pyrogene genannt) haben ein niedrigeres spec. Gewicht als die ursprünglichen (bis 0,715), einen eigenthümlichen aromatischen Geruch und sind von den oxydirbaren, sich färbenden Stoffen frei.

R. Jacobi (2) beschrieb Misch- und Waschapparate für die Verarbeitung von Mineralölen.

Erdöl. Ueber Vorkommen, Gewinnung und Reinigung des Erdöls in Canada wurden Mittheilungen gemacht von Gauldrée Boileau (3) und Hix (4); über die Darstellung von Leuchtgas aus Erdöl und Wasser durch gleichzeitige Zersetzung in der Glühhitze von M. H. Youle Hinde (5). Einige physikalische Eigenschaften dieses amerikanischen Erdöls und der daraus durch fractionirte Destillation gewonnenen, zur Beleuchtung und zu anderen Zwecken verwendbaren Oele bestimmten Wiederhold (6), A. Vogel (7), O. Buchner (8) und Fr.

(1) Dingl. pol. J. CLXVII, 378; Chem. Centr. 1863, 759; Bull. soc. chim. VI, 71. — (2) Dingl. pol. J. CLXVIII, 261; CLXIX, 120. — (3) Ann. min. [6] IV, 105. — (4) Rép. chim. appliquée V, 346; eine Zusammenstellung des über Vorkommen und Gewinnung dieser Oele Bekannten findet sich auch Chem. Centr. 1863, 609. — (5) Ann. min. [6] IV, 117. — (6) Dingl. pol. J. CLXVII, 68, 459; Chem. Centr. 1863, 612. — (7) Dingl. pol. J. CLXVII, 225; Chem. Centr. 1863, 617. — (8) Dingl. pol. J. CLXIX, 389.

Weil (1). Umfassendere Versuche über denselben Gegenstand, bei welchen pennsylvanisches und canadisches Erdöl bezüglich ihrer Eigenschaften verglichen und auch die Menge und der Leuchtwerth des Gases bestimmt wurden, welches aus denselben durch Zersetzung in der Glühhitze erhalten werden kann, veröffentlichte P. Bolley (2). G. C. Wittstein (3) bestimmte das spec. Gewicht, den Siedepunkt, die Verdampfbarkeit und die niedrigste Entzündungstemperatur von rohem und rectificirtem amerikanischem Erdöl, von Schieferöl, Photogen, Terpentinöl und Solaröl. Rectificirtes Erdöl begann bei 39° zu sieden; Photogen bei 45°, rohes Erdöl bei 50°, Schieferöl bei 51° und Solaröl bei 155°; die Verdunstung des rectificirten Erdöls und des Schieferöls betrug dagegen bei niedriger Temperatur mehr als das doppelte von jener des Photogens. Schieferöl und Erdöl (rohes und rectificirtes) sind, sofern sie sich bei Annäherung eines brennenden Körpers schon gegen 7 bis 8° entzünden, von nahezu gleicher Gefährlichkeit; Photogen und Terpentinöl können durch Annäherung einer Flamme erst entzündet werden, wenn sie bis 38° erhitzt sind; Solaröl, ähnlich den fetten Oelen, erst bei 115°. Erdöl.

H. Vohl (5) machte auf einen nicht unerheblichen Schwefelgehalt vieler ätherischen Beleuchtungsstoffe, insbesondere des Schieferöls und zum Theil auch des käuflichen Benzols aufmerksam, welchen Er in dem unterhalb 80° siedenden Antheil dieser Oele durch Zusatz von Kalium oder Natrium (wobei sich unter Gasentwickelung Schwefelmetall bildet) nachgewiesen hat. Vohl nimmt an, daſs dieser Schwefel in organischer Verbindung existire; doch

(1) Aus le Technologiste 1862, December, 132 durch polytechn. Centralbl. 1863, 416 in Chem. Centr. 1863, 912. — (2) Dingl. pol. J. CLXIX, 123; im Ausz. Chem. Centr. 1863, 617; N. Arch. ph. nat. XVII, 388; Rép. chim. appliquée V, 304. — (3) Vierteljahrsschr. pr. Pharm. XII, 348. — (4) Ann. ch. phys. [3] LXVIII, 409; Dingl. pol. J. CLXX, 118. — (5) Dingl. pol. J. CLXVIII, 49; Zeitschr. anal. Chem. II, 442; Rép. chim. appliquée V, 345.

könne bei ungenügender Reinigung, insbesondere in Folge eines Aldehyd- oder Acetongehaltes der Oele, auch schweflige Säure zugegen sein. Aus Steinkohlenleuchtgas, welches weder Schwefelwasserstoff noch Schwefelkohlenstoff enthielt, konnte Vohl ebenfalls ein schwefelhaltiges Oel abscheiden, indem Er das Gas durch ein 30 Fufs langes, mittelst einer Mischung von Eis und Kochsalz abgekühltes Metallrohr leitete, wobei Naphtalin, Wasser und Benzol im festen Zustande zurückblieben.

Leuchtgas. Dragendorff (1) untersuchte Steinkohlen aus der Gegend von Orenburg im Ural, W. King (2) verschiedene englische Steinkohlen bezüglich ihrer Brauchbarkeit zur Gewinnung von Leuchtgas. Aehnliche, nach einer vorläufigen Mittheilung bereits früher (3) angeführte Untersuchungen von gröfserem Umfang und allgemeinerer Bedeutung hat de Commines de Marsilly (4) jetzt ausführlicher veröffentlicht.

W. R. Bowditch (5) beschrieb einen Apparat, um Leuchtgas in der Wärme mit Dämpfen flüssiger Kohlenwasserstoffe zu sättigen; L. P. Mongruel (6) einen solchen um nichtleuchtende brennbare Gase oder atmosphärische Luft mit Kohlenwasserstoffdämpfen zu imprägniren (7).

Um den Gehalt des Leuchtgases an Schwefelkohlenstoff zu bestimmen, läfst Letheby (8) die Verbrennungsproducte des Gases gleichzeitig mit Ammoniak in einen Recipienten treten, oxydirt die Flüssigkeit mit Salpetersäure und fällt die Schwefelsäure als Barytsalz. Einen zu

(1) Russ. Zeitschr. f. Pharm. I, 388. — (2) Pharm. J. Trans. [2] IV, 507. — (3) Jahresber. f. 1862, 689. — (4) Ann. ch. phys. [3] LXIX, 297. — (5) Aus London Journal of arts 1863, Juli, 12 in Dingl. pol. J. CLXIX, 425. — (6) Aus London Journal of arts 1863, Juli, 13 in Dingl. pol. J. CLXIX, 336. — (7) R. v. Winiwarder erstattete über Mongruel's Verfahren Bericht in Dingl. pol. J. CLXIX, 73. — (8) Chem. News VII, 73; Zeitschr. anal. Chem. II, 441; Dingl. pol. J. CLXXI, 128.

dieser Verbrennung und Condensation geeigneten Apparat hat auch F. J. Evans (1) beschrieben. Leuchtgas.

T. L. Phipson (2) fand in dem Inhalt von Gasreinigern, welche mit Kalk und Einsenoxydhydrat beschickt und lange Zeit im Gebrauch gewesen waren, nach dem Aussetzen an die Luft Berlinerblau, grünes Eisencyanürcyanid, freie Ferrocyanwasserstoffsäure (wodurch die Masse eine saure Reaction erhalte; gleichzeitig finde sich in derselben auch kohlens. Kalk), Schwefelcyanammonium und -calcium, Chlorammonium und unorganische Kalksalze, Eisenoxyd und bis zu 60 pC. Schwefel. Die Schwefelcyanverbindungen und die Ferrocyanwasserstoffsäure werden diesem Rückstand durch heifses Wasser entzogen (vgl. S. 746). H. F. R. Hubrecht (3) konnte dagegen in 50 CC. Gaswasser der Gröninger Gasfabrik nach dem Verdampfen mit wenig Kalihydrat weder Cyankalium noch Schwefelcyankalium nachweisen. In 100 CC. dieses Wassers fand Derselbe 2,425 Grm. Ammoniak, zum gröfsten Theil als neutrales kohlens. Salz, zum kleineren als Schwefelammonium und unterschwefligs. Salz vorhanden; freies Ammoniak war nicht und Schwefelsäure nur spurweise zugegen.

Nach Untersuchungen von G. M. Blochmann (4) ist die Leuchtkraft der verschiedenen Kohlenwasserstoffe weder dem Kohlenstoffgehalt derselben, noch dem Verhältnifs zwischen ihrem Kohlenstoff- und Wasserstoffgehalt proportional. Um z. B. dem Wasserstoffgas dieselbe Leuchtkraft zu ertheilen, die es durch drei Volumprocente Benzoldampf erhält (diese Gasmischung, unter einem Druck

(1) Aus Journal für Gasbeleuchtung 1863, 353 in Dingl. pol. J. CLXXI, 127. — (2) Chem. News VII, 169; aus dem Artizan durch Bulletin de la société d'encouragement 1863, Juni, 379 in Dingl. pol. J. CLXX, 181; Chem. Centr. 1864, 766; Rép. chim. appliquée V, 172. — (3) Scheik. Onderz. III. deel, tweede stuk, Onderz. 194. — (4) Aus Journal für Gasbeleuchtung 1863, Juni, 213 in Dingl. pol. J. CLXIX, 136.

Leuchtgas. von 29 MM. Wasserhöhe ausströmend, lieferte bei Blochmann's Versuchen die Normalflamme) ist das anderthalbfache Gewicht Amylendampf und das dreifache Gewicht Aethylen erforderlich. Der Leuchtwerth eines Gases hängt demnach noch von anderen nicht genau bekannten Umständen ab (wie Blochmann vermuthet, besonders von der verschiedenen Leichtigkeit, mit welcher die Kohlenwasserstoffe sich in der Flamme zersetzen), und es ist unzulässig, denselben aus der Zusammensetzung des Gases zu berechnen; auch die Menge von Sauerstoff, welche reinem Leuchtgas beigemischt werden mufs um dessen Leuchtkraft zu vernichten, kann für diese keineswegs ein Maafs abgeben (1). Eine Mischung von 97 Vol. Wasserstoff und 3 Vol. Benzoldampf wurde schon durch 0,8 ihres Volums an atmosphärischer Luft nichtleuchtend, während 1 Vol. eines aus 73 Volumprocenten Wasserstoff und 27 Volumprocenten Aethylen bestehenden Gasgemenges von gleicher Leuchtkraft 2,4 Vol. Luft, also dreimal soviel wie im ersten Falle erforderte. Blochmann schreibt auch den nichtleuchtenden Gasen einen wesentlichen (von ihrer Flammentemperatur abhängigen) bis jetzt nicht genügend gekannten Einflufs auf die Leuchtkraft eines Gasgemenges zu und hält es hiernach kaum für möglich, die theoretische Leuchtkraft eines gegebenen Gasgemenges, selbst nur für eine bestimmte Form der Flamme und einen bestimmten Druck, voraus zu berechnen.

Conserviren des Holzes. Rottier (2) glaubt gefunden zu haben, dafs die Wirksamkeit des schweren Steinkohlentheeröles als holzconservirende Substanz nicht von dessen Gehalt an Phenylalkohol (der keine conservirende Eigenschaft habe), sondern von einem schwerflüchtigen grünen fluorescirenden

(1) Vgl. Jahresber. f. 1860, 718. — (2) Instit. 1868, 239.

Oel abhängig ist, welches bei der Destillation des Theers zuletzt mit Pyren und Paranaphtalin übergeht. Melsens (1), der über Rottier's Untersuchungen kritisch berichtet hat, stimmt dieser Ansicht nicht bei.

F. Liesching (2) beschrieb ein von de Lapparent für die französische Marine eingeführtes Verfahren zum Conserviren des Bauholzes (Auslaugen des Holzes in fliefsendem Wasser, Trocknen in einer Atmosphäre von Rauch und oberflächliches Verkohlen).

Unverbrennlichmachen von Geweben.

F. Versmann und A. Oppenheim (3) haben gelegentlich einer auf das Unverbrennlichmachen der Gewebe bezüglichen Anzeige von A. Chevallier d. j. (4) an Ihre Versuche (5) über denselben Gegenstand erinnert. Sie empfehlen jetzt, aufser dem schwefels. Ammoniak und dem neutralen wolframs. Natron, auch das phosphors. Ammoniak, für sich oder mit der Hälfte seines Gewichtes Chlorammonium gemischt. Die zum Imprägniren dienende Lösung soll 20 pC. dieser Salzmischung enthalten.

Wasserdichtmachen von Geweben und Leder.

J. Stenhouse (6) wurde in England die Anwendung des Paraffins zum Imprägniren von Leder und Geweben, um diese luft- und wasserdicht zu machen, patentirt.

Entfetten der Wolle.

Moison hat, wie Payen (7) berichtet, das Verfahren beim Entfetten der Wolle in der Weise modificirt, daſs der fetthaltige Schwefelkohlenstoff durch einen warmen Luftstrom aus der Wolle verdrängt wird. G. Lunge (8) beschrieb gleichfalls einen neuen Apparat zum Entfetten der Wolle mittelst Schwefelkohlenstoff, sowie zur Extraction von Oelen und Fetten überhaupt.

---

(1) Instit. 1863, 240. — (2) Aus würtemberg. Gewerbebl. 1862, Nr. 52 in Dingl. pol. J. CLXVII, 312; Chem. Centr. 1863, 938. — (3) Compt. rend. LVI, 850. — (4) Ebendas., 182. — (5) Jahresber. f. 1860, 715. — (6) Aus London Journal of arts 1862, September, 154 in Dingl. pol. J. CLXVII, 72. — (7) Aus Annales du Conservatoire des arts et métiers III, 55 in Dingl. pol. J. CLXX, 290. — (8) Dingl. pol. J. CLXX, 378.

Färberei. Theorie der Färberei.

Walter Crum (1) hat Seine frühere Untersuchung (2) über das Verhalten der Baumwolle zu Farbstoffen durch eine neuere Arbeit ergänzt. Mikroscopische Untersuchungen liefsen Ihn die Baumwollenfaser als einen mehr oder weniger zusammengedrückten und gedrehten Cylinder mit einer inneren, nach der Längsrichtung verlaufenden feinen Höhlung erkennen; das Vorhandensein seitlicher Poren oder Spalten (die Er nicht auffinden konnte) erschliefst Er aus der Permeabilität der Baumwolle für Flüssigkeiten. Von der oberflächlichen Fixirung der Pigmente durch Eiweifs und ähnlich wirkende Substanzen absehend, unterscheidet Crum jetzt zwei Wege, auf welchen Farbstoffe und Beizen sich mit der Faser vereinigen können. Entweder werden sie durch Oberflächenwirkung („Porenanziehung") von derselben zurückgehalten, oder sie dringen im gelösten Zustande in die Faser ein und bleiben nach der Entziehung des Lösungsmittels unlöslich zurück. Eine eigentlich chemische Verbindung findet niemals statt (3). Beispiele für die Wirkung der ersten Art liefert das Verhalten der Baumwolle zu farblosem Indigo, welchen sie seiner alkalischen Lösung vollständig entziehen kann; zu einer alkalischen Lösung von Bleioxyd, zu Gerbsäure und Safflor- oder Curcumafarbstoff. Wirkungen der zweiten Art zeigen sich bei den meisten Beizen, so bei essigs. Eisenoxydul (durch Verdampfen der Säure und Oxydation der Base), bei essigs. Eisenoxyd und essigs. Thonerde (durch Verdampfen), ferner bei der Bildung der Dampffarben (durch Reaction zweier löslicher Verbindungen und Fällung einer unlöslichen). Basisches Eisen- und Aluminiumchlorid dringen in Lösung in die Faser ein und lassen in den Höhlungen derselben colloïdales Hydrat zurück, indem

(1) Chem. Soc. J. [2] I, 1 und 404 mit Abbildungen; eine kurze Andeutung des Inhalts in Chem. Centr. 1863, 927; 1864, 288. — (2) Ann. Ch. Pharm. LV, 220. — (3) Ueber denselben Gegenstand vgl. auch Jahresber. f. 1856, 822; f. 1858, 669; f. 1859, 747, 748.

das krystallisirbare neutrale Salz dialytisch wieder in die umgebende Flüssigkeit übergeht. — Crum bespricht dann noch das abweichende Verhalten der unreifen (sogenannten „todten") Baumwolle, deren geringere Fähigkeit, Farbstoffe und Beizen aufzunehmen, Er von der dichteren Structur ihrer Wandungen ableitet; Er erörtert ferner den Einfluſs, welchen das Bleichen und die Behandlung mit starken alkalischen Laugen (Mercerisiren (1)) auf die Baumwolle üben; durch letzteres werden nach Seiner Ansicht die Poren in der Faserwandung erweitert und in Folge hiervon nicht bloſs in der Längshöhlung, sondern auch in der Faser selbst Farbstoff abgelagert.

Chevreul hat in zwei weiteren Abhandlungen (2) den Einfluſs besprochen, welchen der Gehalt eines Wassers an verschiedenen Salzen bei der Anwendung desselben zum Färben auf den Erfolg haben kann. Das bei dieser Untersuchung von Ihm befolgte synthetische Verfahren empfiehlt Er (3) auch zur Prüfung der Mineralwässer anzuwenden, um über die für die arzneiliche Wirksamkeit wesentlichen Bestandtheile derselben Aufschluſs zu erhalten. — Wagner (4) reinigt Wasser, welches doppelt-kohlens. Kalk enthält, für die Zwecke der Färberei durch Zusatz von Kalkwasser. Einfluſs des Wassers beim Färben.

Fr. Stolba (5) und Scheurer-Kestner (6) haben Analysen von käuflichen Eisenbeizen mitgetheilt, welche sich in beiden Fällen als Lösungen verschiedener basischer Eisensalze ergaben. Beizen.

J. Lightfoot (7) hält Seine S. 712 erwähnte Methode zur Nachweisung kleiner Mengen von Fett mittelst Cam- Unterscheidung verschiedener Färbereien.

(1) Jahresber. f. 1851, 747. — (2) Auszugsweise in Compt. rend. LVII, 133; Bull. soc. chim. VI, 66. — (3) Compt. rend. LVII, 178. — (4) Aus Bulletin de la société industrielle de Mulhouse 1863, 272 in Dingl. pol. J. CLXIX, 225. — (5) J. pr. Chem. XC, 256; Chem. Centr. 1864, 432; Rép. chim. appliquée V, 468. — (6) Rép. chim. appliquée V, 470. — (7) Ebendas., 181.

pher für geeignet zu entscheiden ob ein gegebener gefärbter Stoff ein Seifenbad erhalten habe, insofern mit Spuren von Seife imprägnirte Gewebe, in reines Wasser gebracht, ebenfalls die Rotation des Camphers hindern. Auf die Natur des Farbstoffs selbst seien dann weitere Schlüsse möglich.

Anilinfarbstoffe. H. Vohl beschrieb die Darstellung von Nitrobenzol (1) und von Anilin (2) in grofsem Mafsstabe; zur Reduction des Nitrobenzols wendet Derselbe eine alkalische Lösung von Traubenzucker an (vgl. auch S. 410).

P. Bolley (3) theilte einige auf die Darstellung von Anilinfarben bezügliche Untersuchungen mit (über die zur Bildung von Fuchsin aus Anilin nöthige Menge von Arsensäure, über die Bildung von Ammoniak und sogenanntem Harz bei dieser Darstellung, über Erythrobenzin, Anilinblau und einiges andere von practischer Bedeutung).

Anilinroth. Vorschriften zur Bereitung von Anilinroth gaben G. Delvaux (4) (Einwirkenlassen von Anilinsalzen auf Anilin zu gleichen Aequivalenten), und C. H. Williams (5) (Erhitzen von 2 Aeq. essigs. Anilin mit 1 Aeq. „essigs. oder phosphors. Quecksilber"). Beide Verfahrungsweisen wurden in England patentirt (vgl. auch S. 416).

Anilinblau. Anilinblau erhält A. Price (6) durch Erhitzen eines Anilinsalzes mit Fuchsin (im Verhältnifs von 3 Gewichtsth. Anilin und 1 Gewichtsth. Fuchsin) auf 150° bis 190°. Die geschmolzene Masse wird mit verdünnter Schwefelsäure und Wasser ausgewaschen und in Alkohol gelöst. Nach

(1) Dingl. pol. J. CLXVII, 458; aus polytechn. Centralbl. 1863, 674 in Rép. chim. appliquée V, 261. — (2) Dingl. pol. J. CLXVII, 457; Rép. chim. appliquée V, 261. — (3) Dingl. pol. J. CLXVIII, 51; aus schweizerische polytechn. Zeitschrift VIII, 28 in Rép. chim. appliquée V, 119. — (4) Compt. rend. LVI, 445; Dingl. pol. J. CLXVIII, 142. — (5) Aus London Journal of arts 1863, Novemb., 288 in Dingl. pol. J. CLXX, 442. — (6) Aus London Journal of arts 1863, September, 146 in Dingl. pol. J. CLXX, 219; Chem. Centr. 1864, 719.

einer Vorschrift von W. A. Gilbee (1) wird 1 Th. Rosanilin (aus dem Anilinroth des Handels durch Alkalien gefällt) mit 5 Th. reinem essigs. Anilin erhitzt, das Product mit verdünnter Schwefelsäure ausgelaugt, mit Wasser ausgekocht, in concentrirter Schwefelsäure gelöst und der Farbstoff durch Eingieſsen dieser Lösung in vieles Wasser gefällt. Nach dem Trocknen bildet er ein kupferfarbenes Pulver. Durch längeres Erhitzen mit 8 - 10 Th. englischer Schwefelsäure auf etwa 130° geht er in eine in Wasser lösliche, durch Salzlösungen fällbare Modification (*Bleu soluble*) über; durch Erhitzen mit Kalilauge wird er in eine grau bis schwarz gefärbte basische Substanz verwandelt, welche Gilbee Bluin nennt und über deren Verhalten zu salzs. Anilin Er weitere Angaben macht. Price's und Gilbee's Darstellungsweisen wurden in England patentirt (vgl. auch S. 417).

Ein brauner Anilinfarbstoff wird nach G. De Laire (2), Dem die Darstellung desselben in England patentirt wurde, durch mehrstündiges Erhitzen von 1 Th. geschmolzenem Anilinblau oder -violett mit 4 Th. wasserfreiem salzs. Anilin auf 240° erhalten (zuletzt entwickeln sich gelbe Dämpfe und ein eigenthümlicher Knoblauchgeruch). Der Farbstoff ist in Wasser, Alkohol und Säuren löslich, durch Salze wird er aus der wässerigen Lösung gefällt. Anilinbraun.

Ueber das Färben und Drucken mit Anilinfarben liegen Mittheilungen (3) vor. Baumwolle nimmt diese Farbstoffe nur nach vorläufiger Behandlung mit Oelbeize genügend auf.

(1) Aus London Journal of arts 1863, März, 158 in Dingl. pol. J. CLXVIII, 141; Chem. Centr. 1863, 780. — (2) Aus London Journal of arts 1863, December, 348 in Dingl. pol. J. CLXXI, 72. — (3) Dingl. pol. J. CLXIX, 318; Chem. Centr. 1864, 732. — Auch über das Färben mit einem nicht näher beschriebenen Anilinschwarz wurde berichtet Dingl. pol. J. CLXVIII, 68 und Rép. chim. appliquée V, 119.

Naphtalinfarbstoffe. Gelber Naphtalinfarbstoff wird nach W. E. Newton (1), Dem das Verfahren in England patentirt wurde, durch Kochen von 100 Th. Naphtalin mit 200 Th. Wasser und 20 Th. Salpetersäure von 1,30 spec. Gewicht, Auswaschen der Krystallmasse nach dem Erkalten und Digeriren mit heifsem ammoniakalischem Wasser erhalten. Die durch Verdampfen concentrirte Lösung dient direct zum Färben.

Indigo. E. Mulder (2) hat auf die Verluste aufmerksam gemacht, welche bei der jetzt üblichen Bereitungsweise des Indigos (durch Gährung des Saftes) unvermeidlich sind. Er empfiehlt, die Blätter der Indigopflanze im Vacuum mit siedendem Wasser auszuziehen und den im Vacuum erkalteten Auszug sogleich in verdünnte Säuren einfliefsen zu lassen.

Neue Färbematerialien. Ueber zwei als Färbematerialien aus Montevideo eingeführte Wurzeln, von welchen die eine wahrscheinlich Alizarin, die andere einen dem Luteolin ähnlichen gelben Farbstoff enthält, hat F. Weil (3) berichtet und das Verhalten der Auszüge gegen Reagentien und Stoffe beschrieben.

Mineralfarben. Zinkoxyd. G. Darlington (4) beschrieb die directe Darstellung von Zinkoxyd durch Reduction der mit Anthracit gemengten Erze im Gebläseofen und Verbrennen der entweichenden Dämpfe.

Chromgrün. Zur Darstellung von Chromgrün mischt G. Schnitzer (5) 15 Th. zweifach-chroms. Kali mit 36 Th. krystal-

(1) Aus London Journal of arts 1863, December, 348 in Dingl. pol. J. CLXXI, 72. — (2) Scheik. Onderz. III. deel, tweede stuk, Onderz. 163. — (3) Aus le Technologiste 1862, Februar, 128 durch polytechn. Centralbl. 1863, 491 in Chem. Centr. 1863, 909. — (4) Aus Mining und Smelting Magazine III, 18 durch berg- und hüttenmännische Zeitung 1863, Nr. 24 in Dingl. pol. J. CLXIX, 445; Chem. Centr. 1863, 957. — (5) Dingl. pol. J. CLXX, 285.

lisirtem, in seinem Krystallwasser geschmolzenen phosphors. Natron, setzt 6 Th. Weinsäure zu, befeuchtet die poröse Substanz, welche nach der heftigen Einwirkung zurückbleibt, mit wenig Salzsäure und laugt sie zuerst mit kaltem, dann mit kochendem Wasser aus. In seinen Eigenschaften soll das Product mit Guignet's Grün (1) übereinstimmen.

Eine neue, im Handel als „englisches Grün" bezeichnete Farbe besteht nach einer Analyse von Ch. Mène (2) aus : Englisches Grün.

BaO,SO_3	FeO	SiO_3	Al_2O_3	NaO	CaO	Summe
78,0	4,0	8,8	4,0	2,5	0,7	98,0

Barluet fand dagegen, wie Barreswil (3) mittheilt, ein neues englisches Grün aus einer Mischung von blauem Ultramarin und chroms. Bleioxyd bestehend. Barreswil vermuthet, dafs diese Farbe mit der von Mène untersuchten identisch ist.

Nach C. L. Burton (4) setzt sich Bleioxyd mit salpeters. Kali oder Natron in dunkler Rothglühhitze in Mennige und salpetrigs. Alkalisalz um, entsprechend der Gleichung : $6PbO + KO, NO_5 = 2Pb_3O_4 + KO, NO_3$. Bleioxydsalze mit beständigeren Säuren zeigen bei Gegenwart einer zu ihrer Zersetzung genügenden Menge von kohlens. Alkali dasselbe Verhalten. Ein hierauf gegründetes Verfahren, Mennige von schön zinnoberrother Farbe und der constanten Zusammensetzung Pb_3O_4 durch Erhitzen von 6 Aeq. Bleioxyd mit 1 Aeq. salpeters. Alkali oder von 6 Aeq. Chlorblei, schwefels. Bleioxyd oder anderen Bleisalzen mit 1 Aeq. kohlens. Natron und 1 Aeq. sal- Mennige.

(1) Jahresber. f. 1859, 761; vgl. auch Jahresber. f. 1862, 700. — (2) Rép. chim. appliquée V, 280. — (3) Rép. chim. appliquée V, 282. (4) Aus Practical Mechanic's Journal 1863, Januar, 266 in Dingl. pol. J. CLXVII, 361; Chem. Centr. 1863, 639.

Mennige. peters. Alkali, und Auslaugen des Productes zu erhalten, wurde J. H. Johnson in England patentirt.

M. L. Moissenet (1) hat die fabrikmäfsige Darstellung der Mennige in Shrewsbury beschrieben.

(1) Aus Ann. min. [4] I, Nr. 3 durch polytechn. Centralbl. 1868, 1434 in Chem. Centr. 1868, 1069; Dingl. pol. J. CLXXI, 207.



Mineralogie.

Allgemeines. Pseudodimorphismus.

Wenn das Wesen des Isomorphismus darin besteht, dafs analog constituirte Körper in jedem beliebigen Mischungsverhältnifs ohne Aenderung der Krystallform zusammenkrystallisiren können; wenn ferner der Dimorphismus eine absolute Identität der chemischen Zusammensetzung bei ungleicher Krystallform voraussetzt, so kennt man doch auch Fälle, dafs beim Zusammenkrystallisiren analog constituirter Verbindungen die Krystallform eine Aenderung erleidet. Dieses letztere Verhältnifs bezeichnet Descloizeaux (1) als „Pseudodimorphismus". Der Pyroxen, als dessen Repräsentanten nach Ihm Diopsid, Hedenbergit und Augit zu betrachten und durch das gleichzeitige Vorhandensein von CaO und MgO, oder CaO und FeO ausgezeichnet sind, wird in den kalkfreien Varietäten: Enstatit, Bronzit und Hypersthen *rhombisch* (2), bei vorwaltendem Mangangehalt (Rhodonit) *triklinometrisch*, während der reine Kalkpyroxen (Wollastonit) zwar *monoklinometrisch*, aber nicht auf die eigentliche Pyroxenform zurückführbar ist. Aehnliche Eigenschaften zeigt auch

(1) Compt. rend. LVI, 1018; Instit. 1863, 163; Bull. soc. chim. V, 290. — (2) Vgl. Jahresber. f. 1861, 988.

Pseudodimorphismus. der Amphibol, für welchen Descloizeaux die CaO-, MgO- und FeO-haltenden Varietäten (Tremolith, Strahlstein, Hornblende) als typische annimmt und dessen monoklinometrische Gestalt bei dem kalkfreien Anthophyllit in eine rhombische übergegangen ist. Die nicht auf einander beziehbaren Formen des Epidots und Zoisits werden bei analoger chemischer Constitution beider Mineralien durch einen in ersterem gröfseren, die Thonerde ersetzenden Eisenoxydgehalt erzeugt, wie beim Orthoklas und Albit durch den vorwaltenden Kali- oder Natrongehalt. Als fernere Beispiele für den Pseudodimorphismus führt Descloizeaux das rhombische schwefels. Kali (KO, SO_3) auf, welches als $3(KO, SO_3) + NaO, SO_3$ hexagonal (1) ist, ferner die *Spinelle,* welche durch Aufnahme von Beryllerde als Chrysoberyll (Cymophan) rhombisch krystallisiren. Der Wagnerit: $3RO, PO_5 + R(Fl, Cl)$, welcher von H. Sainte-Claire Deville und Caron (2) künstlich als Kalk- und auch als Magnesia-Wagnerit dargestellt worden, krystallisirt in der ersteren Modification rhombisch, in der anderen wie der natürliche monoklinometrisch.

Metalloïde. Schwefel. Ueber die Krystallformen des Schwefels aus den Gruben von Cesena, Forli und Urbino hat G. Bianconi (3) Mittheilungen gemacht.

Der sogenannte chimsche Schwefel, welcher namentlich an der Mündung des Baches Potscha in den Chima, in der Nähe des Dörfchens Seredpogoskoja im Schenkurskischen, ferner auch bei dem Dorfe Seredmechrenskoje im Cholmogorskischen Kreise in Rufsland, meist als ein, an den Ufern der Bäche (welche ihren Ursprung in ausgedehnten, stark nach Schwefelwasserstoff riechenden Morä-

(1) Vgl. Mitscherlich in Pogg. Ann. LVIII, 468 auch Jahresber. f. 1861, 171. — (2) Vgl. Jahresber. f. 1858, 78; ausführl. in Ann. ch. phys. [3] LXVII, 348; auch diesen Jahresber. 145. — (3) Aus Jahrb. Min. 1863, 839 hier aus „Bianconi's Descrizione delle forme cristalline di Zolfo delle miniere del Cesenate (Bologna 1861).

sten nehmen) abgesetzter oder auf der Oberfläche des Wassers schwimmender Rahm von den Bauern jener Gegenden gesammelt wird, enthält nach der Analyse von Ed. Marquis (1) in 6,129 Grm.:

S	Vegetabilische Reste	Sand	Wasser	Fe_2O_3, Al_2O_3, KO, SO_3
5,514	0,264	0,262	0,054	0,033.

Diamant.

Sartorius von Waltershausen (2) beschreibt eine Verwachsung von 5 Tetraëdern des Diamants, bei welcher je zwei Individuen mit ihren Flächen so zusammengelegt sind, dafs die freien Flächen die Gruppe zu einer fünfseitigen Doppelpyramide schliefsen. Die beiden extremen Individuen lassen zwischen sich einen Winkel von 7°22′43″. An der Basis der Pyramide zeigen sich auch einspringende Winkel von $-\frac{O}{2}$. und an einer Spitze derselben wurde eine Fläche des Triakisoctaëders 2O. beobachtet.

Graphit.

Wie Kokscharow (3) mittheilt, so kommen in der dem Herrn Alibert gehörenden Graphitgrube Mariinskoi (Gouv. Irkutsk, in Batugolskoi-Golez, zwischen den Flüssen Besimiannaia und Batugol, im Tunkinsker Gebirge) ziemlich häufig faserige Graphitvarietäten vor, deren Structur an die des Holzes erinnert. Kokscharow fügt davon einen nach einer Photographie gefertigten Holzschnitt bei.

Metalle. Gold.

Am Gold, welches in Australien durch Abdestilliren des Quecksilbers von künstlichem Goldamalgam erhalten wurde, beobachtete V. v. Lang (4) durch Unterdrückung von einzelnen Würfel- und Dodecaëderflächen pyramidal erscheinende ziemlich grofse Krystalle, welche aufser den Flächen jener Formen noch einzelne des Ikositetraëders 3O3 und des Hexakisoctaëders 3O$^3/_2$ wahrnehmen liefsen.

(1) Pharm. Zeitschr. f. Rufsland II, 98. — (2) Götting. gelehrte Anzeigen 1863, 185; Jahrb. Min. 1863, 715. — (3) N. Petersb. Acad. Bull. VII. 112. — (4) Phil. Mag. [4] XXV, 435.

M. Hörnes (1) klärt das Irrthümliche bezüglich der vom krystallisirten Golde von Vöröspatak angenommenen monoklinometrischen Krystallform auf. Die Krystalle sind *regulär* und zwar Combinationen : ∞O∞ . O, selten mit ∞O und ∞Om. Hemitropische Zwillinge nach O, bei denen nur Eine Octaëderfläche sichtbar war, gaben zu ersterer Auffassung Veranlassung.

Silber und Kupfer. Ueber das Vorkommen von gediegenem Silber im Verrucano von der Mürtschen-Alp bei Mühlehorn, Glarus, und von Kupfer mit Silber vom Flumser-Berg, Bezirk Sargans, Kanton St. Gallen, giebt D. F. Wiser (2) Nachricht.

Kupfer. Haidinger (3) beschreibt Zwillingskrystalle von gediegenem Kupfer von der Burra-Burra-Unternehmung (Australien), welche von hexagonalem Habitus als mehrfach wiederholte Hemitropien nach den Octaëderflächen erschienen, und deren Individuen Combinationen von ∞O . ∞O∞ mit dem isogonalen Tetrakishexaëder ∞O 2 waren.

Field und Abel (4) haben, wie früher (5) verschiedene Kupfererze so jetzt auch das natürliche gediegene Kupfer auf verschiedene Beimengungen geprüft. In dicken Platten erscheinendes, beiderseits mit Talk und Chlorit bedecktes gediegen Kupfer von Chili (s. g. *Charqui copper*) enthielt nur Spuren von Wismuth und Silber. Von zwei Proben des Minnesotakupfers vom Lake Superior enthielt die Eine 0,56 pC. Silber, ohne dafs eine andere Beimischung hätte gefunden werden können, die andere etwa $^1/_3$ ihrer ganzen Masse gediegenes Silbers, welches in starken Adern darin auftrat und eine Spur von Blei enthielt. Eine

(1) Aus Jahrb. Min. 1863, 463, hier aus Jahrb. d. k. k. geol. Reichsanstalt XIII. — (2) Jahrb. Min. 1863, 697. — (3) Wien. Acad. Ber. XLVIII [2], 6. — (4) Chem. News VII, 164; Rép. chim. appliquée V, 187; Chem. Soc. J. [2] I, 89; Chem. Centr. 1863, 878; J. pr. Chem. XCI, 47; Bull. soc. chim. VI, 30. — (5) Jahresber. f. 1861, 969.

Probe sibirischen Kupfers, welches mit grüngefärbtem stark alterirtem Arragonit vorkommt und oberflächlich in Rothkupfererz verwandelt ist, war sehr unrein; sie enthielt 1,28 pC. Arsenik, außerdem kleine Mengen von Silber, Wismuth und Blei.

Unter den Silbererzen von Chanarcillo (Prov. Atacama, Dép. Copiapó) zählt Domeyko (1) ohne weitere Charakteristik ein Antimonsilber von der Zusammensetzung : 64 Ag, 36 Sb (Summe 100) = Ag_2Sb auf. Außer diesem hat Domeyko noch ein Antimonsilber von der Grube Rosario analysirt. Dieses enthielt : 94,2 Ag und 5,8 Sb = $Ag_{18}Sb$. Demgemäß kennt man jetzt vier verschiedene Antimonsilber, nämlich : Ag_2Sb, Ag_4Sb, Ag_6Sb und $Ag_{18}Sb$. Antimonide, Arsenide, Telluride und Bismutide. Antimonsilber. (Discrasit.)

Unter den chilenischen Silbererzen findet sich auch ein im Kalkspath körnig eingesprengtes silberähnliches Mineral, welches nach Domeyko's (2) Analysen : Arsenik-Antimon-Silber.

	Ag	Fe	As	Sb	Summe
a.	53,6	3,0	23,8	19,6	100,0
b.	53,3	3,0	22,3	21,4	100,0

enthält und, das Eisen als Biarsenid betrachtet, der Formel 2 Ag, 3 (As, Sb) entspricht.

Domeyko (3) untersuchte ferner ein bleigraues bis zinnweißes, in einem thonigen Kalkstein vorkommendes Silbererz aus einer nicht bekannten Grube von Bandurias bei Copiapó. Das gepulverte Mineral ließ dreierlei Körper erkennen : A. ein dehnbares in platten Körnern erscheinendes, von welchem das feinere Pulver leicht durch Fortblasen getrennt werden konnte. Das Pulver geschlämmt zerfiel B. in einen schweren metallischen Bodensatz und C. in ein leichteres, schwarzes Sediment. Diese drei Proben ergaben bei der Analyse : Silberarsenid.

(1) Nach D. Forbes' Mittheilungen in Phil. Mag. [4] XXV, 106. — (2) Daselbst 106 ff. — (3) Daselbst 107.

	Ag	Hg	Fe	Co	Ni	As	Sb	S	Gangart	Summe
A.	82,5	5,6	0,8	0,6	—	10,1	0,8	—	—	99,9
B.	89,8	—	13,8	8,3	0,6	27,1	1,0	—	8,2	98,8
C.	1,50	—	1,90	11,55	3,75	53,70	—	0,15	26,50	99,05.

Tetradymit. Auch M. Balch (1) hat den Tetradymit (2) aus Field's Goldmine bei Dahlonega, Georgia (auf C. T. Jackson's Veranlassung) analysirt und mit Genth's (3) Analyse in Uebereinstimmung gefunden :

	Bi	Te	Summe
A.	51,46	48,26	99,72
B.	51,57	48,78	100,30.

Vor dem Löthrohr entwickelte das Mineral Selengeruch. Das spec. Gew. wurde = 7,642 bei 18° C. bestimmt.

Wismuthsilber. D. Forbes (4) fand ein mit Domeykit vorkommendes und schwer davon zu trennendes, in Zwischenräumen eines Porphyrconglomerates der Silbergrube San Antonio de Potrero Grande (etwa 35 Meilen südöstlich von Copiapó) ausfüllendes Wismuthsilber, aus :

Ag	Bi	Cu	As	Gangart	Summe
60,1	10,1	7,8	2,8	19,2	100,0

zusammengesetzt. Nach Abzug des Domeykits und der Gangart bleibt : 85,61 Ag und 14,39 Bi (Summe 100) entsprechend : $Ag_{12}Bi$.

Sulfuride. Cupreïn. Breithaupt (5) hat gefunden, dafs das natürliche Halbschwefelkupfer dimorph ist, und dafs aufser der rhombischen noch eine hexagonale Modification, die Er Cupreïn nennt, existirt. Der Cupreïn ist meist von etwas hellerer schwärzlich-bleigrauer Farbe als Kupferglanz und sein spec. Gew. = 5,50-5,586 (für Kupferglanz = 5,717-5,762). Härte = 3-$3^3/_4$. Das hexagonale Prisma ∞P ergab am Reflexionsgoniometer 120° und ist mit den Pyramiden 2P

(1) Sill. Am. J. [2] XXXV, 99; Chem. News VII, 112; Chem. Centr. 1863, 720. — (2) Vgl. Jahresber. f. 1859, 770 (unter Bornit) und f. 1860, 744. — (3) Ebendas. — (4) Phil. Mag. [4] XXV, 104. — (5) Berg- u. hüttenm. Zeit. 1863, 35 u. 45; Jahrb. Min. 1863, 838.

(Neigung zu 0P = 117°53′) und P, aufserdem mit 0P combinirt. Breithaupt beobachtete auch Zwillinge, die nach 2P mit der Normalen als Drehungsaxe verwachsen waren. Die Spaltbarkeit ist basisch vollkommen, bis wenig deutlich, Bruch uneben bis muschlig. Breithaupt kommt nach Aufzählung der Fundorte zu dem Schlufs, dafs Cupreïn in der Natur häufiger, als Kupferglanz sei.

John Torrey (1) beschreibt einen in Kalkstein von Lebanon County, Pennsylvanien, eingesprengten silberhaltigen Bleiglanz, welcher sich durch *octaëdrische* Form und eine *dieser parallele Spaltbarkeit* auszeichnet; beim Zerdrücken im Mörser oder auch durch Decrepitation trat die würfelige Spaltbarkeit deutlich hervor. In einigen Fällen war es möglich, durch Spaltung Kubo-Octaëder zu erzeugen. G. J. Brush (2) knüpft an Torrey's Untersuchungen Mittheilungen von J. P. Cooke, welcher verschiedene Bleiglanzvarietäten auf ihre Spaltbarkeit prüfte und zu dem Resultat gelangte, dafs in der That dem Bleiglanze eine octaëdrische Spaltbarkeit neben der kubischen eigenthümlich sei, welche erstere bei verschiedenen Varietäten in verschiedenen Graden, bei der von Lebanon County in hohem Grade hervortrete. Auch glaubt Cooke eine Andeutung von dodecaëdrischer Spaltbarkeit an derselben Mineralspecies beobachtet zu haben. Bleiglanz.

Ueber regelmäfsig gebildete Aggregate von Bleiglanzkrystallen aus der Grube St. Paul bei Welkenraedt unweit Aachen, hat H. Heymann (3) Mittheilungen gemacht.

Verzerrungen und unvollkommene Ausbildungen von Bleiglanzkrystallen von Mineral point, Wisconsin, ähnlich denen von der Grube Diepenkirchen bei Stolberg unfern Aachen, beschreibt Fr. Scharff (4).

(1) Sill. Am. J. [2] XXXV, 126; Jahrb. Min. 1864, 244. — (2) Ebendas. — (3) Verhandl. d. naturhist. Vereins d. preufs. Rheinl. u. Westphalens XX, Sitzungsber. 128; Jahrb. Min. 1863, 594. — (4) Jahrb. Min. 1863, 545.

Bleiglanz.

Bleiglanz von Joachimsthal ergab bei K. von Hauer's (1) Analyse : 82,7 Pb, 0,79 Ag, 12,7 S und 3,8 Bergart.

In einer Grube bei Ingahuas, Département Huasco, kommen ziemlich grofse Knollen eines Minerals vor, welches heller in der Farbe und geringer im Glanz ist als Bleiglanz, welchem jenes übrigens im Aeufseren am nächsten kommt. Es ist derb und von eigenthümlich zuckerkörniger Structur, läfst aber selbst mit bewaffnetem Auge kein fremdes Mineral, namentlich keine Zinkblende wahrnehmen. Nach Domeyko's (2) Analyse enthielt es A. nach Abzug der Gangart B. :

	Pb	Zn	S	Gangart u. Verlust	Summe
A.	48,6	25,6	19,2	6,6	100,0
B.	52,03	27,41	20,56	—	100.

entsprechend : $2 PbS + 3 ZnS$.

(Sexangulit, Plumbeïn.)

Breithaupt (3) giebt noch eine weitere Charakteristik seines Sexangulites (4), den Er auch mit dem Namen Plumbeïn belegt, und sucht die Erscheinung, dafs in den Pseudomorphosen von Bleiglanz nach Pyromorphit oft noch ein unveränderter Kern des letzteren vorhanden ist, durch die Annahme zu erklären, dafs hier eine regelmäfsige Verwachsung zweier verschiedener Mineralspecies, oder eine Pseudomorphose von Plumbeïn nach Pyromorphit vorliege.

Acanthit.

Derselbe (5) bemerkt, dafs Acanthit am häufigsten in Zwillingen vorkomme, die mit denen der Diopsids grofse Aehnlichkeit haben.

Daleminzit.

Bezüglich der trimorphen Modification des Schwefelsilbers, die Breithaupt (6) Daleminzit (7) genannt hat,

(1) Jahrb. d. k. k. geol. Reichsanstalt XIII, 595. — (2) Nach D. Forbes' Mittheilungen in Phil. Mag. [4] XXV, 110. — (3) Berg- u. hüttenm. Zeit. 1863, 36 u. 44. — (4) Vgl. Jahresber. f. 1862, 709. — (5) Berg- u. hüttenm. Zeit. 1863, 44. — (6) Ebendas. 44 u. 45. — (7) Nach dem sorbischen, ältesten Namen (Daleminzien) für Freiberg. Breithaupt bemerkt, dafs in Jahrb. Min. (vgl. 1862, 483) fälschlicher-

macht Er die weitere Bemerkung, dafs dieses Mineral mit Geokronit isomorph sei.

Hessenberg (1) corrigirt eine früher (2) von Ihm gemachte Angabe bezüglich der Lage des Tetrakishexaëders ∞O4 an einer Combination der Zinkblende von Kapnik. Zinkblende.

Eine sammetschwarze, auf der Grube Sct. Christoph zu Breitenbrunn bei Johanngeorgenstadt in Sachsen vorkommende Zinkblende von der Härte = 5, hohem Glanz und ausgezeichneter dodekaëdrischer Spaltbarkeit, ergab bei der Analyse von Heinichen (3): (Christophit.)

S	Zn	Cd	Fe	Mn	Sn	Summe
33,57	44,67	0,28	18,25	2,66	Spur	99,43.

Diese Varietät nennt Breithaupt Christophit.

R. Helmhacker (4) bemerkt, dafs Wála auf dem Mariengange (Adalbertischacht) zu Příbram in Böhmen ein citron- bis bronzegelbes Mineral als Ueberzug auf strahliger Zinkblende und auf Ganggestein gefunden habe, welches nach des Ersteren qualitativer Untersuchung sich wie Greenockit verhalte. Greenockit.

Fr. Sandberger (5) spricht sich auf Grund Seiner Beobachtungen, dafs die fein eingesprengten Massen des Wismuthsilbers (von der Grube Friedrich Christian im Schapbachthale des Schwarzwaldes) deutlich als Nadeln von Wismuthglanz und als Würfel von Bleiglanz verlaufen, und dafs es dunkel gefärbte weiche Varietäten des- Sogenanntes Wismuthsilber.

weise der Namen Deleminzit wiedergegeben sei; dieselbe Schreibweise findet sich jedoch im Originalartikel (berg- u. hüttenm. Zeit. 1862, 99) und ist daraus auch so in Jahresber. f. 1862, 709 übergegangen. — (1) Min. Notizen in Abhandl. der Senckenberg. naturf. Gesellsch. zu Frankfurt a. M. IV., Separatabdruck V, 45. — (2) Ebendas. II, 183, Separatabdruck 28. — (3) Berg- u. hüttenm. Zeit. 1864, 27; Jahrb. Min. 1864, 79. — (4) Lotos XIII, 16. — (5) Aus Sandberger's geol. Untersuch. d. Sect. Oppenau in Beitr. zur Statistik der inneren Verwaltung des Grofsh. Baden, XVI, 43.

selben gäbe, auch (1) dafür aus, dafs dieses Erz ein Gemenge von Wismuthglanz, Bleiglanz und Silberglanz sei. Die Analyse von Muth ergab :

Bi	Ag	Fe	Pb	S	Quarz	Summe
8,22	4,05	0,07	45,30	9,72	32,33	99,69.

Nach Abzug des Eisens als FeS_2 hinterbleibt das unwahrscheinliche Aequivalentverhältnifs von $1 BiS_3$ zu $12 RS$.

Schwefelkies. An Combinationen $\infty O \infty . \frac{\infty O 2}{2} . 2 O 2 . O . 2 O$ des im zuckerkörnigen Dolomite des Binnenthales eingesprengten *Schwefelkieses* erkannte Hessenberg (2) noch die beiden neuen Formen $\frac{\infty O {}^{10}/_{3}}{2}$ und $9 O 9$. Der Neigungswinkel des Pentagondodekaëders $\frac{\infty O {}^{10}/_{3}}{2}$ ist in den Grundkanten 146°36′4″, in den 24, in den hexaëdrischen Ecken zusammenlaufenden = 105°58′33″. Die Flächen dieser Form gegen $\infty O \infty$ = 163°18′2″. Für das Ikositetraëder $9 O 9$ ist die längere Kante = 167°23′47″, die kürzere = 103°13′59″. Die Neigung der Flächen zu $\infty O \infty$ = 171°4′11″.

Bournonit. Hessenberg (3) bespricht, auf eigene Untersuchungen von Bournonitkrystallen und auf Zirkel's Monographie (4) gestützt, die an dieser Mineralspecies auftretenden Zwillingsbildungen. Er findet, dafs das *einzige* Zwillingsgesetz, welches den Bournonit beherrscht, dasselbe ist wie beim Arragonit, dafs nämlich alle verwachsenen Individuen nach ∞P [Hessenberg behält die frühere, allgemein angenommene Axenstellung für Bournonit (von Zirkel's Annahme abweichend) bei, für welche ∞P = 93°40′ und P die von Hausmann, Naumann, Miller und Dana angenommene Pyramide ist] vereinigt sind und dafs die

(1) Vgl. Rammelsberg's Mineralchemie 1860, 30. — (2) Min. Notizen in Abhandl. d. Senckenberg. naturforsch. Gesellsch. zu Frankfurt a. M. IV, Separatabdruck V, 29. — (3) Ebendas. V, 32. — (4) Vgl. Jahresber. f. 1862, 711.

verschiedenen Typen der Krystallstöcke durch die Anzahl der verwachsenen Individuen, durch Juxtaposition oder Penetration derselben, parallele oder radiale Stellung der Zwillingsebene ∞P, oder endlich dadurch hervorgebracht werden, daſs die kreisläufigen Viellinge den spitzen oder stumpfen Winkel des Prismas an ihrer Axe haben. Hessenberg erläutert diese Fälle an einzelnen Beispielen, bezüglich deren jedoch auf die Abhandlung verwiesen werden muſs. Zu den von Zirkel aufgezählten Formen fügt Hessenberg noch 8 für Bournonit neue hinzu, so daſs deren Gesammtzahl sich bis jetzt auf 48 beläuft. Diese neuen sind: 1) $\frac{1}{3}\bar{P}\infty$ an Krystallen von Oberlahr, mit der Neigung zu $0P = 162^\circ 19' 18''$. 2) $4\bar{P}\infty$ ebendaher. Neigung zu $0P = 104^\circ 39' 9''$. 3) $\frac{1}{8}\breve{P}\infty$ Wolfsberg. Neigung zu $0P = 163^\circ 20' 56''$. 4) $\infty\bar{P}3$ ebendaher. Neigung zu $\infty\bar{P}\infty = 162^\circ 38' 16''$. 5) $\infty\bar{P}\frac{4}{3}$ Liskeard. Neigung zu $\infty\bar{P}\infty = 144^\circ 52' 26''$. 6) $\frac{3}{2}P$ Neudorf. Neigung von $\frac{3}{2}P : 0P = 116^\circ 57' 7''$. 7) $\frac{1}{2}\bar{P}2$ Oberlahr. Neigung zu $\frac{1}{2}\bar{P}\infty = 168^\circ 33' 38''$, zu $\frac{1}{2}P = 169^\circ 24' 22''$, zu $0P = 152^\circ 9' 38''$. 8) $\frac{2}{3}\bar{P}2$ ebendaher. Neigung zu $0P = 144^\circ 50' 54''$, zu $\frac{1}{2}P = 169^\circ 42' 16''$, zu $\bar{P}\infty = 162^\circ 1' 19''$. Schlieſslich spricht sich auch Hessenberg trotz aller Analogie der Arragonitkrystalle in Bezug auf Axendimensionen und Art der Zwillingsbildung mit Bournonit, auf Grund der Nichtübereinstimmung ihrer Spaltungsrichtungen und der bei gleichorientirten Axenkreuzen nach anderen Richtungen stattfindenden Zwillingsbildungen gegen eine Isomorphie beider Mineralien aus.

Bournonit.

H. Peltzer (1) analysirte A. Fahlerz von Schwatz in Tyrol, welches in derben Massen im Kalkgebirge vorkommt; es war spröde, von schwarzem Strich und vom spec. Gew. = 4,903 (Mittel aus zwei Bestimmungen). — B. Eine

Fahlerz.

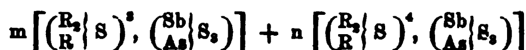
(1) Ann. Ch. Pharm. CXXVI, 337; Chem. Centr. 1864, 88; Bull. soc. chim. V, 610.

Fahlerz. andere Varietät ebendaher, derb, schwarz bis stahlblau, von schwarzem Strich, spec. Gew. = 4,875. Härte 3 bis 4. — C. Aftonit von Gardsee in Wermland, von hellerer Farbe und etwas gröfserer Härte als gewöhnliches Fahlerz, röthlichem Strich und Pulver; war mürbe und spröde, hatte das spec. Gew. = 4,815 und gab bei stärkerem Erhitzen im Kölbchen ein Sublimat von Schwefel und wenig Schwefelarsen.

Die Zusammensetzung dieser Proben war, nach Abzug von Gangart auf 100 berechnet :

	S	Cu	Ag	Fe	Zn	Pb	Co	Ni	Hg	As	Sb	Summe
A.	25,75	42,41	0,56	4,38	2,74	—	—	—	—	6,68	17,48	100,00
B.	26,74	38,29	—	2,83	4,53	—	—	—	0,25	6,42	20,94	100,00
C.	29,78	33,94	3,31	0,69	6,00	Spur	0,12	0,49	—	Spur	25,66	100,00.

Eine Vergleichung dieser Resultate mit denen früherer Analysen führt Peltzer zu der Ansicht, dafs die Fahlerze überhaupt heteromer-isomorphe Mischungen von :



$$m\left[\left(\begin{matrix}R_2\\R\end{matrix}\right\}S\right)^3, \left(\begin{matrix}Sb\\As\end{matrix}\right\}S_3\Big)\right] + n\left[\left(\begin{matrix}R_2\\R\end{matrix}\right\}S\Big)^4, \left(\begin{matrix}Sb\\As\end{matrix}\right\}S_3\Big)\right]$$

seien, und dafs der Vermuthung Svanberg's entsprechend, der Aftonit (1) ein Fahlerz sei, in welchem Halbschwefelkupfer durch Einfachschwefelkupfer vertreten sei.

Wasserfreie Oxyde. Magneteisen. Ein von J. A. Michaelson (2) analysirter schwarzer körniger Magneteisenstein von Ytterby, vom spec. Gew. = 5,31 enthielt :

TiO_2	Fe_2O_3	FeO
2,03	68,54	30,18.

Eisenglanz. Hessenberg (3) beschreibt die Combination 0R. + R. −2R. — ½R.⁴⁄₃P2. + ²⁄₅R³. — ½R³. ∞P³⁄₂, wie sie an Eisenglanzkrystallen vom Cavradi vorkommt.

(1) Vgl. Rammelsberg's Mineralchemie 101. — (2) Aus Oefvers. af k. Vet. Acad. Förhandl. 1862, 505 ff. in J. pr. Chem XC, 107. — (3) Min. Notizen in Abhandl. der Senckenberg. naturforsch. Gesellsch. zu Frankfurt a. M. IV, Separatabdruck V, 43.

D. F. Wiser (1) bemerkt, dafs ein klein-nierenförmiges, eisenschwarzes, als Rinde auf tafelförmigem Weifsbleierz von Braubach in Nassau vorkommendes Mineral sich vor dem Löthrohre wie Kupfermanganerz verhalte. Kupfer-Manganerz.

Glänzende, grofse Rutilkrystalle von Magnet-Cove, Arkansas, zeigten nach Hessenberg's (2) Bestimmung eine Drillingsgruppe, bei welcher zwei Individuen nach P∞, das dritte nach 3P∞ zwillingsartig verwachsen ist. Die Individuen waren aus den Formen ∞P . ∞P∞ . P∞ . P . P3 und der für Rutil neuen $P^3/_2$ gebildet. Die letztere, von Hessenberg auch an Krystallen von Graves-Mount, Georgia, aufgefundene Gestalt besitzt normale Polkanten von 140°17'52", diagonale von 166°12'33" und Mittelkanten von 75°29'40". Rutil.

D. F. Wiser (3) beschreibt tafelförmige Anataskrystalle von der Combination 0P . P . $^1/_5$P, welche schwarmweise kleine Eisenrosen aus dem Griesernthale bedecken und in Begleitung von Rutil, Bergkrystall, Adular, Albit, Laumontit (?) und erdigem Chlorit vorkommen. Der Anatas ist von gelblicher oder grünlicher Farbe, stark durchscheinend, bisweilen selbst farblos; der begleitende Rutil schwärzlich, röthlich, gelblich bis weifs, mitunter fast farblos. Anatas.

Salm-Horstmar (4) theilt einige Beobachtungen Steeg's über Härte und Widerstandsfähigkeit der Quarzkrystalle parallel und rechtwinkelig zur Hauptaxe mit, wie auch, dafs Sartorius von Waltershausen Ihm wasserhelle vollständige Rhomboëder von Quarz gezeigt habe. Quarz.

Ueber abgebrochene und durch Braunspath und Schwefelkies wieder verkittete Quarzkrystalle von der

(1) Jahrb. Min. 1863, 698. — (2) Min. Notizen in Abhand. d. Senckenberg. naturforsch. Gesellsch. zu Frankfurt a. M. IV, Separatabdruck V, 25; Jahrb. Min. 1863, 593. — (3) Jahrb. Min. 1863, 697. — (4) Pogg. Ann. CXX, 334.

Grube Himmelfahrt bei Freiberg macht Cotta (1) Mittheilungen.

Wasserhaltige Oxyde. Zinkblüthe.

Aus Schönichen's (2) Mittheilungen über das Galmeivorkommen von La Nestosa und Cumillas in den Provinzen Guipuzcoa und Santander auf der cantabrischen Küste in Spanien entnehmen wir die von Bonnet y Bonfil ausgeführte Analyse einer von dort stammenden Zinkblüthe. Diese enthielt :

ZnO	CO_2	HO	Summe
73,88	15,01	11,11	100,00.

Diaspor.

Th. Scheerer (3) hat von Steitz den im röthlichbraunen Elaeolith aus der Gegend von Brevig in Norwegen vorkommenden, pulverig vertheilten Farbstoff (4) darstellen und analysiren lassen. Der Elaeolith, mit verdünnter Salpetersäure aufgeschlossen, lieferte 3,48 pC. Rückstand von derselben Farbe. Dieser enthielt :

SiO_3	$Al_2O_3 + Fe_2O_3$	HO	NaO mit wenig KO	Summe
30	50	11	9 (aus d. Verl.)	100.

Scheerer schliefst daraus, dafs dieses analysirte Pigment aus Diaspor, mit einem unzersetzten anderen Minerale (Elaeolith?) gemengt, bestehe.

Silicate. Schlacken.

R. Mitscherlich (5) analysirte eine grünlichgraue, quadratisch krystallisirende, glasglänzende Schlacke aus den Hohöfen von Hörde. Sie hatte ein spec. Gew. = 2,95, wurde von Salzsäure vollständig unter Entwickelung von Schwefelwasserstoff zersetzt und zeigte sich in ihrer Zusammensetzung sehr übereinstimmend mit dem Vesuvian. Sie ergab :

SiO_3	Al_2O_3	Fe_2O_3	MnO	CaO	MgO	KO	NaO	S	Summe
34,263	15,600	1,118	3,525	39,486	2,562	1,714	0,327	1,084	99,679.

Unvollkommen bekannte. Hessenbergit.

Sehr kleine, scharf ausgebildete rhombische Tafeln von der Combination $0P . \infty\breve{P}\infty . \infty P$. mit $\infty\breve{P}m$, $\infty\bar{P}m$ und $\breve{P}\infty$, welche nach $\breve{P}\infty$ als Juxtapositionszwillinge

(1) Berg- u. hüttenm. Zeit. 1863, 238; Jahrb. Min. 1864, 244. — (2) Berg- u. hüttenm. Zeit. 1863, 164; Jahrb. Min. 1863, 724. — (3) Pogg. Ann. CXIX, 145 ff. — (4) Vgl. Jahresber. f. 1859, 820. — (5) Zeitschr. d. deutsch. geol. Gesellsch. XV, 375.

verwachsen zu sein pflegen, an denen aber keine Messungen wegen Streifung der Prismenflächen auszuführen waren, nennt Kenngott (1) „Hessenbergit". Spaltung war an diesem Minerale nicht mit Sicherheit zu ermitteln. Es ist farblos oder schwach bläulich, durchsichtig bis durchscheinend, stark glas- und auf den Prismenflächen demantglänzend. Im Glasrohr erhitzt ist der Hessenbergit unveränderlich, in der Platinzange vor dem Löthrohre wird er weiſs, opak und rissig, ohne zu schmelzen; mit Kobaltsolution geglüht, grau. Von Salzsäure wird er nicht zersetzt. Nach dem Verhalten in Borax und Phosphorsalz hält ihn Kenngott für ein Silicat von ungewöhnlicher Zusammensetzung. Er fand das Mineral auf flächenförmig aggregirten Tafeln der sogenannten „Eisenrosen" von der Fibia am St. Gotthard.

W. Jung (2) hat den frischen Olivin und dessen Zersetzungsproducte, wie solche im Basalt von Unkel bei Oberwinter enthalten sind, chemisch untersucht. A. frischer Olivin von Glasglanz und dem spec. Gew. = 3,22; undurchsichtig, quarzhart, Farbe hellspargelgrün. B. dunkelgrüner Olivin von Glasglanz, durchsichtig bis durchscheinend, quarzhart. Spec. Gew. = 3,19. C. dunkelgrüner, matter, zersetzter Olivin, mürbe, vom spec. Gew. = 2,01. Wasserfreie Silicate mit Basen RO. Olivin.

	SiO_2	FeO	Fe_2O_3	Al_2O_3, Cr_2O_3	NiO	CaO	MgO	MnO	CO_2	HO	Summe
A.	47,82	17,70	—	3,99	0,32	—	30,30	—	—	0,67	100,80
B.	52,08	8,63	—	—	0,44	—	37,31	—	—	0,84	
C.	45,95	13,87	2,02	—	0,29	3,90	23,99	Spur	3,90	6,79.	

Bezüglich der daraus gezogenen Schluſsfolgerungen muſs auf die Abhandlung verwiesen werden.

Die früher von Dauber (3) und später von Greg (4) angestellten Messungen an Krystallen des Pajsbergits aus Pyroxen. (Pajsbergit.)

(1) Jahrb. Min. 1864, 282; hier aus Sitzungsber. d. bayr. Acad. d. Wissensch. 1863, [2], 2, 230. — (2) Berg- u. hüttenm. Zeit. 1863, 269; Jahrb. Min. 1863, 831. — (3) Vgl. Jahresber. f. 1855, 928. — (4) Vgl. Jahresber. f. 1856, 845.

der Eisengrube Pajsberg bei Filipstadt in Schweden, hat Kokscharow (1) wiederholt. Seine an 5 Krystallen erhaltenen Resultate stimmen sehr genau mit denen von Dauber erhaltenen überein. Auch fügt er noch eine neu aufgefundene Form (2) : $m'\bar{P}'\infty$ hinzu, für welche jedoch der Werth von m wegen Rauhheit der Flächen nicht zu ermitteln war.

Schefferit. Ein bisher mit Granat verwechselter, in Långbanshyttas Eisengruben mit Rhodonit brechendes, mit Salzsäure Chlor entwickelndes, aber nur schwach davon angegriffen werdendes Mineral von rothbrauner Farbe, 5,6 Härte und 3,39 spec. Gew., ergab bei der Analyse von J. A. Michaelson (3) folgende Zusammensetzung :

SiO_3	CaO	MgO	MnO	FeO	Fe_2O_3	Glühverl.
52,31	19,09	10,86	10,46	1,68	3,97	0,60.

Michaelson hält das Mineral wegen des Sauerstoffverhältnisses von $RO : SiO_3 = 1 : 2$ für einen Pyroxen und giebt ihm den Namen „Schefferit“ (4).

Aegyrin. Aegyrin aus dem Zirkonsyenit von Brevig, vom spec. Gew. = 3,464, wurde von Pisani (5) mit nahe denselben Resultaten analysirt, wie von Rammelsberg (6).

Diopsid. An blaſsmeergrünen, durchsichtigen Diopsidkrystallen von der Mussa-Alp im Alathale beobachtete Hessenberg (7) die flächenreiche Combination : $\infty P\infty . (\infty P\infty) . \infty P . \infty P3 + 2P . + 3P . + P\infty . 0P . - P . - 5P\infty . - 2P . - 4P2$, für welches Mineral die Fläche $-4P2$,

(1) N. Petersb. Acad. Bull. VII, 104. — (2) Kokscharow behielt die von Dauber angenommene Stellung des Krystalles bei. — (3) Aus Oefvers. af k. Vet. Acad. Förhandl. 1862, 505 ff. in J. pr. Chem. XC, 106; Jahrb. Min. 1864, 285. — (4) Krystallform scheint nicht beobachtet zu sein. — (5) Compt. rend. LVI, 846; Bull. soc. chim. V, 456; J. pr. Chem. XC, 58; Sill. Am. J. [2] XXXVII, 272. — (6) Vgl. Jahresber. f. 1858, 695. — (7) Min. Notizen in Abhandl. der Senckenberg. naturforsch. Gesellsch. zu Frankfurt a. M. IV, Separatabdruck V, 21.

mit Neigungen gegen (∞P∞) = 113°27′44″, gegen ∞P∞ = 148°33′54″, gegen 0P = 123°58′18″, gegen −P = 154°16′50″, −4P2 : −4P2 = 133°4′32″, neu ist.

An blaſsgrünen, ebenfalls durchsichtigen Krystallen des Diopsids von der Gletscheralp des Gletschercircus von Fee im Walliser Saasthale fand Derselbe (1) einen eigenthümlichen, durch ∞P . 0P . + P∞ . + $^1/_2$P . + P . + $^3/_2$P . + 2P . + 3P . (2P∞) . − P . ∞P∞ . ∞P3 hervorgebrachten Habitus, welcher durch Vorwalten von ∞P, 0P und + P∞, Zurücktreten von ∞P∞ und Verschwinden von (∞P∞) erzeugt wird. Unter den combinirten Gestalten ist + $^3/_2$P neu, mit der Neigung zu 0P = 123°56′56″.

Ein im Saussurit des grobkörnigen Euphotids vom Genfer See eingewachsener Smaragdit von gras- bis apfelgrüner Farbe, der Spaltbarkeit der Hornblende (unter 124°), der Härte = 4 und dem spec. Gew. = 3,100, welcher vor dem Löthrohr leicht zu einer gelblichgrünen emailartigen Perle schmilzt und die Flamme dabei stark gelb färbt, ergab bei J. Fikenscher's (2) Analyse : Amphibol (Smaragdit.)

SiO_3	Al_2O_3	Cr_2O_3	FeO	CaO	MgO	NaO	Glühverl.	Summe
52,84	3,72	0,60	7,39	14,38	16,48	2,21	1,16	98,79.

Nach Weidner's (3) Mittheilungen kommen auf einem Gelbeisensteingange an der Nordwestseite des Magnetberges von Durango in Mexico viele Phenakitkrystalle vor. Wasserfreie Silicate mit Basen R_2O_3. Phenakit.

Nach Hessenberg's (4) Messungen sind die an wasserhellen Beryllkrystallen von Elba vorkommenden, zwischen ∞P und 2P2 liegenden Flächen, der für sie neuen di- Beryll.

(1) Min. Notizen in Abhandl. der Senckenberg. naturforsch. Gesellsch. zu Frankfurt a. M. IV, Separatabdruck V, 22. — (2) N. Jahrb. Pharm. XX, 259; Chem. Centr. 1864, 248; J. pr. Chem. LXXXIX, 456; Jahrb. Min. 1864, 88; Bull. soc. chim. VI, 136. — (3) Aus Weidner's Schrift : El Cerro de Mercado do Durango in berg- u. hüttenm. Zeit. 1863, 76. — (4) Min. Notizen in Abhandl. der Senckenberg. naturforsch. Gesellsch. zu Frankfurt a. M. IV, Separatabdruck V, 28.

hexagonalen Pyramide $4P^{4}/_{3}$ angehörig und stellen daher die Combination $\infty P . 0P . P . P2 . 2P2 . 4P^{4}/_{3}$ dar. Die normale Polkante jener neuen Pyramide ist = 151°9′22″, die diagonale = 155°0′11″, die Mittelkante = 128°34′48″, $4P^{4}/_{3} : \infty P$ = 151°0′3″, $4P^{4}/_{3} : 2P2$ = 156°42′34″.

Beryll. An einem von Nertschinsk stammenden Beryllkrystalle von der Combination $0P . P . 2P . 2P2 . 2P^{3}/_{2} . \infty P$, fand Kokscharow (1) noch die neue Fläche $14P^{14}/_{13}$, welche die Combinationskante von 2P2 und ∞P abstumpft und gegen 0P unter 97°20′, gegen ∞P unter 171°52′, gegen 2P2 unter 135°55′ geneigt ist.

Smaragd. M. V. Lipold (2) giebt Nachrichten über das Vorkommen von Smaragd im Habachthale des Ober-Pinzgaues im Salzburgischen.

Wasserfreie Silicate mit Basen $RO + R_2O_3$. Adular. Mit besonderer Rücksicht auf Scacchi's (3) Begriff der Polyedrie an Krystallen, hat M. Websky (4) die sogenannte Streifung der Seitenflächen des Adulars der Beobachtung und Betrachtung unterworfen. Den allgemeinen Begriff der Polyedrie sondert Websky in zwei Kategorien, in der Ueberzeugung, dafs geringe Abweichungen der Lage einer Krystallfläche von einer durch ein bestimmtes einfaches Parameterverhältnifs gegebenen in einem gleichförmig ausgebildeten Krystalle der geometrischen Vorstellung vom Krystall widersprächen. Derartige Flächen von wenig abweichenden Parameterverhältnissen, die als selbstständige Krystallflächen aufzufassen seien, nennt Websky „vicinale" Flächen und unterscheidet solche von denjenigen, die eine Aenderung ihrer idealen Lage durch innere Störungen der Structur eines Krystalls (wie bei den Braunspathen u. s. w.) erfahren haben. Für die Eigenschaften der letzteren behält Er den Ausdruck

(1) N. Petersb. Acad. Bull. VI, 412. — (2) Jahrb. d. k. k. geol. Reichsanstalt XIII, 4. Hft., Sitzungsber. 5. — (3) Vgl. Zeitschr. d. deutsch. geol. Gesellsch. XV, 19 (s. auch diesen Jahresber. 1). — (4) Ebendas. XV, 677.

„Polyedrie" bei. Vicinale Flächen von grofser Auszeichnung fand Websky an Adular-Zwillingen (1), die nach dem Baveno-Gesetze gebildet waren. An diesen wies Er *neun* Formen $\infty P n$ aufser den bekannten nach, nämlich *sechs* zwischen ∞P und $\infty P \infty$ liegende (2) : $\lambda = \infty P\, ^{13}/_{17}$, $\mu = \infty P\, ^{5}/_{4}$, $\nu = \infty P\, ^{13}/_{11}$, $\varrho = \infty P\, ^{8}/_{7}$, $\sigma = \infty P\, ^{9}/_{8}$, $\tau = \infty P\, ^{10}/_{9}$ und *drei* zwischen ∞P und $(\infty P 3)$ liegende : $\eta = (\infty P\, ^{42}/_{41})$, $\Theta = (\infty P\, ^{18}/_{17})$, $s = (\infty P\, ^{12}/_{11})$; ferner fünf Hemipyramiden zwischen ∞P und $0 P$, unter denen drei positive : $\varphi = 110 P$, $\psi = 33 P$, $\chi = {}^{33}/_{2} P$, und zwei negative : $\xi = -21 P$, $\zeta = -35 P$. Aufserdem noch die in $P \infty$ liegende Fläche $\iota = {}^{15}/_{14} P 15$, die zwischen $P \infty$ und $2 P \infty$ liegende $\beta = {}^{9}/_{8} P \infty$, und eine Fläche $\varkappa = + {}^{8}/_{7} P\, ^{88}/_{7}$. Adular.

Indem Websky die Parameterverhältnisse von in derselben Zone liegenden vicinalen Flächen mit einander vergleicht, kommt Er zu dem Resultat, dafs diese unter sich in einfachen Beziehungen stehen und nicht den Character des durch störende Einflüsse der inneren Structur bedingten Zufälligen an sich tragen.

Hessenberg (3) giebt, zur Verständigung bezüglich der Meinungsverschiedenheiten zwischen Ihm und

(1) Hierauf bezüglich dürfte auch die Bemerkung Kupffer's (Preisschrift über genaue Messung der Winkel an Krystallen, gekrönt von d. k. preufs. Acad. d. Wissensch., 3. Juli 1823, 100) gelegentlich der Beobachtung der Schwankungen des Rhomboëderwinkels am Eisenglanz von Interesse sein : — „es mag allerdings ein Krystall auf den anderen, wenn sie ohne Regel zusammen verschmolzen sind, störend genug einwirken können, um eine solche Abweichung (von R : R = 84°52'54" bis 85°59') in den Winkeln hervorzubringen. Ich habe schon lange bemerkt, dafs sich Zwillingskrystalle nicht zu genauen Messungen schicken; um wie viel weniger müssen zusammengruppirte Krystalle dazu tauglich sein". — (2) Die sogenannte verticale Streifung der Prismenflächen des Adulars wird durch diesen Complex vicinaler Flächen erzeugt. — (3) Min. Notizen in Abhandl. der Senckenberg. naturforsch. Gesellsch. zu Frankfurt a. M. IV, Separatabdruck V, 15.

Adular. G. vom Rath (1) über die Stellung und Bedeutung der Enden an den alpinischen Adular-Vierlingsstöcken, die Zeichnung eines derartigen aus vier Zwillingen der Combination 0 P . ∞ P . (∞ P 3) . + P ∞ + 2 P ∞ . + P zusammengesetzten Stockes von Baveno, an welchem die Flächen 0 P nach aufsen liegend, die quadratische Säule begrenzen und die von (∞ P ∞) gebildeten Säulenkanten sich zur Gruppirungsaxe des Stockes vereinigen, während an den von vom Rath beschriebenen Gruppen vom Cavradi die Flächen (∞ P ∞) die Säule bilden. Da sich nun in der Krystallgruppe vom Cavradi sowohl in der oberen als unteren Hälfte die zusammensetzenden Individuen unter Begrenzungsverhältnissen begegnen, welche von Hessenberg als für das freie Ende der Bavenoer-Zwillinge characteristisch (ausspringende, von ∞ P gebildete Zwillingskante = 169°27½′) anerkannt werden, so löst Dieser den daraus folgenden Widerspruch : *die Zwillingsgruppen vom Cavradi würden von zwei oberen Enden begrenzt,* durch die Beobachtung auf, dafs diese Gruppen am oberen Ende aus Juxtapositions-, am unteren aus Penetrationszwillingen beständen, wodurch an letzteren (dem antilogen (2) Ende) eine Vertauschung der rechts und links von der Zwillingsebene liegenden Flächen statt finde und so der einspringende Winkel von ∞ P (= 118°49′26″) in den ausspringenden von 169°27½′ übergehe, der antiloge Pol also wirklich durch Penetration je zweier Individuen in einen analogen verwandelt werde.

Hessenberg (3) fand an auf Glimmerschiefer sitzenden Adularkrystallen der Combination ∞ P . + P ∞ .

(1) Vgl. Jahresber. f. 1861, 992 und f. 1862, 732. — (2) So nennt Hessenberg das untere, aufgewachsene Ende der Bavenoer Zwillinge, an welchem die einspringenden Winkel von ∞ P an der Zwillingsebene vorkommen, das freie ist dann das analoge. — (3) Min. Notizen in Abhandl. d. Senckenberg. naturforsch. Gesellsch. zu Frankfurt a. M. IV, Separatabdruck V, 12.

0P vom St. Gotthard die Fläche + $^1/_2$P und macht, indem Er zeigt, dafs dieselbe von Weifs (1) nur am Albit beobachtet worden, es wahrscheinlich, dafs sie für Orthoklas neu sei.

Gemeiner Feldspath.

Blum (2) bezeichnet die von Ihm auch an Orthoklaskrystallen von Manebach in Thüringen beobachtete Hemitropie nach 0P (Drehungsaxe die Normale) (3) als das *Gesetz der Manebacher* Zwillinge. Köhler (4) bemerkt dazu, dafs Er dieselben Zwillinge auch an Einsprenglingen von Berliner Granitgeschieben und im Porphyrgrus auf dem Auerberge bei Stollberg am Harz gefunden habe. Indem Blum diese, allerdings nicht sehr häufige Zwillingsbildung für neu hielt, verweist Breithaupt (5) bezüglich dieser auf sein vollst. Handb. der Mineralogie S. 494 (6) und fügt hinzu, dafs dieses Gesetz am häufigsten am Adular, übrigens auch am Mikroklin zu beobachten sei. Zepharovich (7) macht ebenfalls darauf bezügliche Bemerkungen.

Ein die Hauptmasse des Granits von Schapbach (aus dem Steinbruche im Dorfe) bildender Feldspath ergab bei Nefsler's (8) Analyse :

(1) Ueber neu beobachtete Krystallflächen des Feldspaths und die Theorie seines Krystallsystems im Allgemeinen : Abhandl. d. Berl. Acad. aus den Jahren 1820-21. — (2) Jahrb. Min. 1863, 343. — (3) Nach Naumann (Lehrb. d. reinen u. angew. Krystallographie 1830, II, 343) ist es keineswegs ganz ausgemacht, ob das Gesetz nicht so ausgesprochen werden mufs : Zwillingsaxe die Klinodiagonale, Zusammensetzungsfläche die Basis, da die eine oder die andere Auffassung von der relativen Lage der Flächen ∞P', und ∞',P (T u. l Hauy) in den Zwillingen abhängig ist. — (4) Jahrb. Min. 1863, 555. — (5) Ebendas. 814. — (6) Hauy (Traité de Mineralogie 1822 [2], tome III, p. 91) bemerkt : M. de Drée est le premier qui ait observé cette hémitropie ... Les cristaux qui ont servi aux observations de M. de Drée avaient été recueillis par ce naturaliste près de la Clayette, département de Saône et Loire, sur le territoire de la Chapelle. — (7) Jahrb. Min. 1863, 558. — (8) Aus F. Sandberger's geol. Unters. d. Sect. Oppenau in Beitr. zur Statistik der inneren Verwaltung des Grofsh. Baden XVI, 83.

SiO_3	Al_2O_3	CaO	BaO	MgO	KO	NaO	Summe
65,59	21,58	0,58	0,22	0,44	7,81	3,24	99,41.

Feldspathbildung. R. Göppert (1) theilt mit, dafs Er innerhalb eines Stammes von dem permischen *Araucarites saxonicus* (früher *Megadendron saxonicum* Rchb.) Feldspathkrystalle beobachtet habe, wodurch ihre Bildung auf nassem Wege constatirt würde.

Albit. An grofsen und glänzenden zum Theil durchsichtigen Albitkrystallen, welche am Pafsübergange der Schlucht der schwarzen Nolla, die das Savien- und Domleschg-Thal nördlich vom Piz Beverin mit einander verbindet, vor wenigen Jahren gefunden worden sind und Combinationen von ∞P̆∞ . 0P . ∞,'P . ∞P,' . ,P̄'∞ . ∞P,'3. ∞,'P3, theilweise noch mit 2'P̆'∞, ½P' . P' darstellen, fand Hessenberg (2), dafs sie meistens aus mindestens *vier* Individuen zwillingsartig so zusammengesetzt sind, dafs vorn und hinten je alle Flächen ∞P,' und ∞,'P neben einander zu liegen kommen, wobei dann zwei Flächen 0P einspringende und zwei Flächen ,P̄'∞ ausspringende Kanten bilden (3). Diese Zwillingsverwachsung der Albitindividuen resultirt aus der gleichzeitigen Wirkung zweier Zwillingsgesetze, nämlich 1) Zwillingsaxe die Normale auf ∞P̆∞ und 2) Zwillingsaxe, die in ∞P̆∞ liegende Normale zur Hauptaxe.

Labradorit. Ein gelblich-grüner und durchsichtiger, in der Grundmasse eines schwarzen Melaphyrs (4) von den Mombächler Höfen zwischen Baumholder und Grumbach in der Rheinpfalz eingesprengter Labradorit vom spec. Gew. = 2,657, von Glasglanz auf dem Bruch und von Perlmutter-

(1) Verhandl. d. kaiserl. Leopoldino-Carolinischen deutsch. Acad. d. Naturforscher XXX, Nr. 7, 8 u. 9, p. 82. — (2) Min. Notizen in Abhandl. d. Senckenberg. naturforsch. Gesellsch. zu Frankfurt a. M. IV, Separatabdruck V, 18. — (3) Vgl. Quenstedt, Handb. d. Min. 1863, 230 u. 231. — (4) Vgl. diesen Jahresber., chem. Geol., Art. Melaphyr.

glanz auf den Spaltungsflächen ergab bei E. E. Schmid's (1) Analyse :

SiO_3	Al_2O_3	Fe_2O_3	CaO	MgO	NaO	Summe
53,41	24,88	4,89	9,42	0,44	5,62	98,66

entsprechend der Formel $ROSiO_3 + R_2O_3SiO_3$.

Saussurit.

Der im Euphotid vom Genfer See vorkommende Saussurit von feinkörnig-krystallinischer Structur, von graulich- bis bläulich-weifser Farbe, von unebenem, splitterigem Bruche, der Härte = 6 und dem spec. Gew. (in kleinen Stücken) = 3,227, wurde von J. Fikenscher (2) analysirt. Das Mineral ist zähe, schwer zersprengbar und schmilzt vor dem Löthrohr in feinen Splittern schwer zum weifsen trüben Glase. Es enthielt :

SiO_3	Al_2O_3	FeO	CaO	MgO	NaO	Glühverl.	Summe
45,34	30,28	1,37	13,87	3,88	4,23	0,71	99,68.

Elaeolith.

Nach Th. Scheerer's (3) Mittheilungen ergab der gewöhnliche braune Elaeolith des Zirkonsyenits der Breviger Gegend in Norwegen bei Thiele's Analyse :

SiO_3	Al_2O_3	Fe_2O_3	CaO	MgO	NaO	KO	HO	Summe
44,67	31,49	1,16	0,87	0,56	15,23	5,01	0,81	99,80.

Petalit.

Descloizeaux (4) bestätigt die von G. Rose (5) gemachte Beobachtung, dafs das von Breithaupt Kastor genannte Mineral von Elba in seinen krystallographischen und optischen Eigenschaften mit dem Petalit übereinstimme und mit dieser Species zu vereinigen sei. Auch macht Er darauf aufmerksam, dafs die Krystallform des Petalits eine auffallende Uebereinstimmung mit der des Spodumens zeige, wiewohl beide in ihrer chemischen Constitution, bezüglich ihrer Spaltbarkeit, Dichte und optischen Eigenschaften wesentlich von einander abweichen.

(1) Pogg. Ann. CXIX, 138 ff. — (2) N. Jahrb. Pharm. XX, 257; Chem. Centr. 1864, 248; J. pr. Chem. LXXXIX, 456; Jahrb. Min. 1864, 83; Bull. soc. chim. VI, 136. — (3) Pogg. Ann. CXIX, 145 ff. — (4) Compt. rend. LVI, 488; Instit. 1863, 83. — (5) Vgl. Jahresber. f. 1850, 725.

Wernerit. (Mizzonit.)

G. vom Rath (1) hat das von Scacchi (2) Mizzonit genannte Mineral aus Auswürflingen der Somma analysirt und gefunden (3):

SiO_3	Al_2O_3	CaO	MgO	KO	NaO	X *)	Summe
54,70	23,80	8,77	0,22	2,14	9,88	0,18	99,59.

*) Glühverlust.

Demgemäfs ist das Sauerstoffverhältnifs von RO : R_2O_3 : SiO_3 = 1 : 2 : 5, wie bei dem früher (4) von vom Rath untersuchten „Wernerit" von Gouverneur (New-York). Vom Rath schlägt vor, in der Reihe des heteromeren Wernerits (5) für die Species, welcher obiges Sauerstoffverhältnifs zukommt, den Namen Mizzonit beizubehalten.

(Mejonit.)

An frischen und glänzenden Mejonitkrystallen aus den Auswürflingen in der Umgebung des Laacher Sees bestimmte G. vom Rath (6) Combinationen von P . P∞ . 3P3 . ∞P . ∞P∞ . ∞P2 . 0P und das Axenverhältnifs a : c (Hauptaxe) = 1 : 0,442038 = 2,262249 : 1. Es fanden sich die Neigungen von P : P in der Endecke = 115°58²/₃′, P : ∞P = 122° ²/₃′, P∞ : P = 157°59¹/₆′, P∞ : P∞ (Endkante) = 146°46²/₃′, ∞P2 : ∞P∞ = 153°26′, ∞P2 : ∞P = 161°34′, 3P3 : 3P3 (Seitenkante) = 108°50¹/₂′. Die Grunddimensionen stimmen mit denen überein, welche Kokscharow für den Mizzonit angiebt; das chemische Verhalten (Schmelzen unter heftigem Aufschäumen zum blasigen Glase und vollkommene Zersetzbarkeit durch Salzsäure) dagegen mit dem des Mejonits.

(1) Pogg. Ann. CXIX, 254; Jahrb. Min. 1863, 721; Chem. Centr. 1863, 692; Bull. soc. chim. VI, 27; Pharm. Zeitschr. f. Rufsland II, 487. — (2) Vgl. Jahresber. f. 1852, 857; auch f. 1854, 829. — (3) vom Rath bemerkt, dafs diese Analyse des Mizzonits überhaupt die erste sei, und dafs eine von Dufrénoy (Minéralogie III, 659) aufgeführte, sich auf einen Mejonit beziehende, durch Versehen mit dem Mizzonit zusammengebracht worden sei. — (4) Vgl. Jahresber. f. 1853, 800 ff. — (5) Bezüglich dieser Reihe vgl. auch (Jahresber. f. 1862, 738) Damour's Mittheilungen. — (6) Pogg. Ann. CXIX, 262; auch Verhandl. d. naturhist. Vereins f. d. preufs. Rheinlande u. Westphalens XX, 87; Chem. Centr. 1863, 693; Bull. soc. chim. VI, 27.

Vom Rath beschreibt ferner noch häufiger in Drusen der Laacher Auswürflinge auftretende undurchsichtige, weiſse, nicht mit Säuren brausende, aber stark zersetzte Krystalle von der Form des Mejonits, vom spec. Gew. 2,447 und ein in derben krystallinischen Körnern als wesentlicher Gemengtheil jener Auswürflinge auftretendes wasserhelles Mineral, welches nach vom Rath ebenfalls eine Varietät des Mejonits ist. Die Härte desselben ist fast gleich der des Quarzes, die Spaltbarkeit parallel ∞P, wiewohl sehr versteckt. Spec. Gew. = 2,769. Es ist unter Abscheidung pulveriger Kieselsäure von Salzsäure vollständig zersetzbar und enthält im Mittel zweier Analysen : (Mejonit.)

SiO_3	Al_2O_3	CaO	MgO	KO	NaO	Glühverl.	Summe
45,13	29,83	18,98	0,13	1,40	2,73	0,41	98,61

entsprechend der Zusammensetzung des Wernerits von Pargas in Finnland mit dem Sauerstoffverhältniſs von $RO : R_2O_3 : SiO_3 = 1,064 : 2,316 : 4 = 0,92 : 2 : 3,45$.

Damour (1) hat ein apfel- bis smaragdgrünes, aus China stammendes, als Schmuckstein verarbeitetes und als „*Jade vert*“ bezeichnetes Mineral vom spec. Gew. = 3,34 und der Härte 6,5, von muschligem Bruch, versteckt faserigem bis blätterig-krystallinischem Gefüge und groſser Durchscheinheit analysirt und gefunden : Jadeït.

SiO_3	Al_2O_3	NaO	CaO	MgO	FeO	KO	Summe
59,17	22,58	12,93	2,68	1,15	1,56	Spur	100,07.

Damour hält es für eine Varietät des Wernerits (Dipyr), giebt ihm die Formel : $3(NaO, CaO, MgO, FeO) + 2Al_2O_3 + 9SiO_3$ und bezeichnet es als „Jadeït“ (2).

Zepharovich (3) veröffentlicht vorläufig die Resultate Seiner umfassenden krystallographischen Untersuchungen des Idokrases, welche theils die Feststellung der Idokras.

(1) Instit. 1863, 166; Compt. rend. LVI, 861; Jahrb. Min. 1864, 75; Sill. Am. J. XXXVI, 426. — (2) Ueber die Natur dieser Substanz hat auch H. Hunt (Compt. rend. LVI, 1255) seine Ansichten mitgetheilt. — (3) Jahrb. Min. 1863, 557.

Idokras. geometrischen Elemente dieser Mineralsubstanz von den verschiedensten Fundorten, theils eine Controle der Annahme Breithaupt's (1) von einer asymmetrisch-tetragonalen Grundform für sie zum Zweck hatten. Zepharovich unterscheidet *fünf* Typen des Idokrases nach dem Winkel von P : 0P, welcher 1) bei grünen Krystallen, von der Mussa-Alpe (Ala) = 142°45'29"; 2) bei braunen (manganhaltigen) von Achmatowsk, Poljakowsk und Rymphischweng bei Zermatt = 142°46'18"; 3) bei Krystallen vom Findelen-Gletscher bei Zermatt, von Pfitsch und dem Monte-Somma = 142°47'26"; 4) bei den braunen Krystallen vom Monzoni (Fassa) = 142°55' und 5) bei Krystallen von Eker in Norwegen = 142°57' ist; Er leitet ferner aus Messungen an 18 Individuen die Unrichtigkeit der Breithaupt'schen Annahme einer asymmetrischen Grundform ab, und findet für den Idokras 46 verschiedene einfache Formen, von denen 24 bisher bekannt waren.

Orthit. Das früher als Bucklandit beschriebene, nach vom Rath's (2) krystallographischen Untersuchungen aber zum Orthit zu rechnende Mineral von Laach in der Eiffel hat Dieser (3) auch chemisch mit der Zusammensetzung des Orthits übereinstimmend gefunden. Die Analyse (4) ergab:

SiO_2	Al_2O_3	FeO	MnO	CeO	CaO	MgO	Summe
31,88	13,66	17,95	0,40	20,89	11,46	2,70	98,89

annähernd dem Sauerstoffverhältniſs von RO : R_2O_3 : SiO_2 = 1 : 1 : 2 entsprechend, wenn man so viel Eisenoxyd

(1) Vgl. Jahresber. f. 1860, 11. — (2) Vgl. Jahresber. f. 1861, 988. — (3) Pogg. Ann. CXIX, 269; auch im Correspondenzblatt Nr. 2, 70 der Verhandl. des naturhist. Vereins der preuſs. Rheinl. u. Westphalens XX; Jahrb. Min. 1863, 722; Chem. Centr. 1863, 694; Bull. soc. chim. VI, 29. — (4) Sie wurde nach H. Rose'schen Methoden ausgeführt, nachdem das Mineral mit der $4^1/_2$fachen Menge kohlens. Kali's aufgeschlossen worden. Zirkonsäure und Yttererde konnten nicht nachgewiesen werden. Die durch das Aufschlieſsen erhaltene Masse lieferte nach der Zersetzung mit HCl im Wasserbade eine cer- und eisenoxydhaltige Kieselsäure, von welcher das Ceroxyd durch Finkener abgeschieden wurde.

als vorhanden betrachtet (es konnte aus Mangel an Material nicht besonders bestimmt werden), als erforderlich ist, um die Sauerstoffmengen in RO und R_2O_3 gleich werden zu lassen. Das spec. Gew. des Laacher Orthits wurde als Mittel aus drei Bestimmungen = 3,983 (bei 15° C.) gefunden. Er schmilzt vor dem Löthrohr leicht unter heftigem Aufschäumen zum schwarzen, glänzenden Glase. Oefters ist er mit Magneteisenstein innig verwachsen, von diesem dann durch Ausziehen mit dem Magneten zu trennen. Er findet sich in langgezogenen und gewundenen Blasenräumen eines Sanidingesteines, in Begleitung von Sanidin, schwarzem Glimmer, Magneteisen, Sodalith, rosen- bis fleischrothem Zirkon und bläulichgrünem Hauyn.

Ein auf Aarö bei Brevig mit Melinophan vorkommendes, schwarzbraunes, in dünnen Splittern durchsichtiges bis durchscheinendes, auf dem Bruche glasglänzendes, amorphes, orthitähnliches Mineral vom spec. Gew. = 3,44 und einer zwischen der des Flußspaths und Apatits liegenden Härte war A. nach Michaelson (1), B. nach Nobel folgendermaßen zusammengesetzt : Orthitähnliches Mineral.

	SiO_2	CaO	LaO,DiO	YO	Be_2O_3	Al_2O_3	ZrO_2	Fe_2O_3*)	CaO	MgO	NaO	HO
A.	29,21	9,79	15,60	1,68	4,27	2,81	5,44	6,42	14,93	0,45	2,45	5,50
B.	28,80	11,47	14,12	1,49	17,51				16,06	Spur	(0,83)†)	

*) Theils als FeO, aber nicht als solches bestimmt, vorhanden. — †) Durch HS Fällbares.

Ein seit dem Jahre 1858 in großen Massen in den Gruben von Señor Morena, nicht weit von Taltal in der Wüste Atacama gefundenes und als Taltalit bezeichnetes Mineralgemenge von schwarzer bis braunschwarzer Farbe, matt bis glas- oder atlasglänzend und von schwarz-grauem Strich, krystallinisch langfaserig und von Atacamit und Kupferglanz begleitet, ergab bei Domeyko's (2) Analyse: Taltalit.

CuO	CaO	MgO	Al_2O_3	Fe_2O_3	SiO_2	Cl	X*)	Summe
44,5	2,4	0,8	16,2	11,3	20,8	0,7	2,5	99,2.

*) Glühverlust.

(1) Aus Oefvers. af k. Vet. Acad. Förhandl. 1862, 505 ff. in J. pr. Chem. XC, 109. — (2) Nach Forbes' Mittheilungen in Phil. Mag. [4] XXV, 111; Jahrb. Min. 1863, 470.

Wasserhaltige Silicate mit Basen R_2O_3. Euklas.

Kokscharow (1) theilt die Zeichnung eines ungewöhnlich grofsen, in den Goldseifen des Kaufmanns Bakakin (in der Gegend des Flusses Sanarka) gefundenen, schwach grasgrünen, vollkommen durchsichtigen Euklaskrystalles mit seinen natürlichen Eigenschaften mit. Die Combination desselben ist : $+ 3P3 . - P . (P\infty) . (2P\infty) . + {}^1/_2 P\infty . \infty P . (\infty P2) . (\infty P\infty)$.

Wasserhaltige Thonerdesilicate.

J. Fikenscher (2) hat mehrere kaolin- oder kollyritartige wasserhaltige Thonerdesilicate analysirt. A. Glagerit (3) aus Brauneisensteingängen des Glimmerschiefergebirges von Bergnersreuth im Fichtelgebirge. a) *erdigen*, von rein schneeweifser Farbe, von unebenem erdigem Bruch, matt, opak, läfst sich kaum fettig anfühlen und wird dabei schwach glänzend. Härte = 1, spec. Gew. = 2,355. Beim Glühen tritt anfangs Schwärzung ein, welche später verschwindet. Dabei entweicht brenzlich riechendes Wasser. b) *dichten*, von opalartigem Aussehen, milchblauer Farbe, muschligem Bruch; spröde, an der Zunge hängend und im Wasser durchscheinender werdend, findet sich als Concretion oder gangförmig im erdigen. Härte = 2,5, spec. Gew. = 2,331. B. Weifses Steinmark aus dem Melaphyrmandelstein bei Zwickau in Sachsen; Blasenräume dieses Gesteins ausfüllend. a) *zerreibliches*, aus der Caïnsdorfer Schlucht, abfärbend, an der Zunge hängend, wird mit Wasser nicht plastisch. Härte = 0,5. Spec. Gew. = 2,544. b) *festes*; die Mandeln liegen lose in einem mulmig-thonigen Verwitterungsproduct des Melaphyrs zunächst der Königin-Marienhütte, sind fest, zähe und wie die vorigen häufig von Chalcedon umkleidet. Schwach an der Zunge hängend. Härte = 1,5 bis 2. Spec. Gew. = 2,690.

(1) N. Petersb. Acad. Bull. VI, 413. — (2) N. Jahrb. Pharm. XX, 260 ff.; Chem. Centr. 1864, 248; J. pr. Chem. XC, 106; LXXXIX, 461; Jahrb. Min. 1864, 235 u. 239; Bull. soc. chim. VI, 136. — (3) Lythocolla Glagerites von Γλαγερὸς, milchfarbig, vgl. Breithaupt : „Vollständiges Handbuch der Mineralogie“ 1841, II, 357.

	A.		B.	
	a)	b)	a)	b)
SiO_2	37,12	42,85	45,82	46,20
Al_2O_3	41,27	35,14	39,42	39,72
HO	21,16	20,54	14,26	13,80
	99,55	98,53	99,50	99,72.

Ein weicher, fast gelatinöser, an der Luft erhärtender leberbrauner Bol, welcher Spalten in einem Tuff des Brohlthals in der Eifel ausfüllt, vom spec. Gew. = 1,84 und der Härte = 1 ist, enthielt, nach R. Bender's (1) Analyse : Bol.

SiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	MgO	KO	NaO	HO	Summe
34,71	31,72	10,44		Spuren		23,27	100,14.

R. Blum (2) beschreibt sehr grofse Apophyllitkrystalle der Combination 0P.∞P∞.P, welche in Drusenräumen eines Melaphyrmandelsteins von Púna in Hindostan mit Stilbit vorkommen. Wasserhaltige Silicate mit Basen RO. Apophyllit.

Den Fluorgehalt im Apophyllit berücksichtigend, glaubt Kenngott (3) eine der Formeln : 8(CaO, HO + HO, $2SiO_2$) + KFl, 8(CaO, SiO_2 + 2HO, SiO_2) + KFl, oder 8(CaO, $2SiO_2$ + 2HO) + KFl für mehr gerechtfertigt, als die von Berzelius oder Rammelsberg (4) angenommenen halten zu müssen.

Ch. E. Weifs (5) beschreibt eine Schillerspathvarietät vom „glatten Stein" bei Todtmoos im Schwarzwalde, welche von dunkelgrüner Farbe, in dünnen Blättchen vollkommen, in dickeren weniger durchsichtig ist und auf den vollkommenen Spaltungsflächen metallähnlichen Perlmutterglanz besitzt. Eine zweite unvollkommene Spaltung läfst Schillerspath.

(1) Chem. Centr. 1863, 1039. — (2) Verhandl. d. naturhist.-medic. Vereins zu Heidelberg III, 1; Jahrb. Min. 1863, 464. — (3) J. pr. Chem. LXXXIX, 449; Bull. soc. chim. VI, 137; Jahrb. Min. 1864, 359. — (4) Handb. d. Mineralchemie 506. — (5) Pogg. Ann. CXIX, 446; Jahrb. Min. 1863, 719.

Schillerspath. auf den Flächen etwas faserige Structur mit sehr geringem Seidenglanz wahrnehmen. Das spec. Gew. ist = 2,55 (bei 14° C.), Härte = 3 bis 4. Diese Bestimmungen, sowie die Analyse des Schillerspaths wurden von W. Hetzer ausgeführt; letztere ergab : A. mit kohlensaurem Kali-Natron, B. mit Fluorwasserstoff aufgeschlossen, C. Mittel.

	TiO_2	SiO_3	Al_2O_3	FeO	CaO	MgO	HO	CO_2	Org. Subst.	Summe
A.	Spur	43,77	5,96	7,29	1,25	30,96	11,30*)	—	—	100,58
B.	—	—	6,25	6,99	1,10	30,88	11,39*)	—	—	—
C.	Spur	43,77	6,10	7,14	1,17	30,92	8,51	1,67 †)	1,12 †)	100,40.

*) Glühverlust. — †) vermuthungsweise.

Aufserdem fanden sich noch Spuren von Chromoxyd darin. Das Sauerstoffverhältnifs von RO : SiO_3 : HO ist = 1 : 1,83 : 0,59, also annähernd = 10 : 18 : 6, nach Abzug des Sauerstoffs der Kohlensäure und dem einer vorausgesetzten Thonerdeverbindung FeO, Al_2O_3. Feinschliffe dieses Schillerspaths liefsen seine Masse unter dem Mikroscope und unter diesem im polarisirten Lichte nicht als homogen erkennen, sondern zeigten gewissermafsen eine Zellenstructur, entstanden aus Schillerspathkernen, die von einer gelblichen Substanz (Serpentin oder Chrysotil?) umrahmt waren.

Thorit. (Orangit.) J. J. Chydenius (1) fand im s. g. Orangit (2) von Brevig :

SiO_3	ThO	CaO	PbO	HO	Summe
17,76	73,80	1,08	1,18	6,45	100,27.

Das spec. Gew. fand Er = 4,888-4,939-4,980-5,015-5,031-5,137-5,205 und mit dem von Damour = 5,19, Krantz = 5,34 und Bergemann = 5,397 gefundenen im Mittel = 5,112. Chydenius hält den Orangit trotz der Abweichungen in seinen äufseren Eigenschaften und im spec. Gew. für identisch mit Thorit.

(1) Pogg. Ann. CXIX, 43 aus kemisk undersökning af Thorjord och Thorsalter; Helsingfors 1861. Auszug u. Uebersetzung von Rammelsberg; Jahrb. Min. 1863, 830; J. pr. Chem. LXXXIX, 464; Chem. Centr. 1863, 712; Bull. soc. chim. VI, 130. — (2) Vgl. Jahresber. f. 1851, 790; f. 1852, 862; f. 1854, 863; f. 1858, 708; f. 1860, 769.

Wasserhaltige Silicate mit Basen $RO + R_2O_3$. Zinksilicat.

Ein seifig anzufühlendes, leichtes, kantendurchscheinendes, nicht krystallisirtes, anfangs schneeweifses, beim Liegen an der Luft gradatim violett, braun und schwarz werdendes Mineral von erdigem Bruche, ergab bei der Analyse von Schönichen (1) :

SiO_2	Al_2O_3	ZnO	HO	Summe
31,50	26,43	21,86	18,82	97,61
31,51	20,27	28,45	19,65	99,88
51,01 (SiO₂ + Al₂O₃)		28,45	20,52	99,98.

Analcim.

Wie H. Guthe (2) mittheilt, hat A. Stromeyer den Analcim von den Thoneisensteinblöcken bei Duingen analysirt und gefunden :

SiO_2	Al_2O_3	NaO	Fe_2O_3	HO	Summe
56,7	21,2	9,1	2,8	9,8	99,6.

Da diese Zusammensetzung an den Kluthalit (Thomson) erinnert, so meint Guthe, es könne hier eine Pseudomorphose vorliegen.

Mesotyp.

V. von Lang (3), indem Er das Makrodoma des Mesotyps : $3\bar{P}\infty$ von Miller und Brooke als $\bar{P}\infty$ auffafst, fand an kleinen, im britischen Museum als Brevicit bezeichneten Krystallen jener Mineralspecies die bekannten Flächen : $\infty\breve{P}\infty . \infty P . {}^1/_3 P . \breve{P}3$ mit den für sie neuen : $\infty\bar{P}\infty . 0P . \infty\breve{P}2 . \breve{P}\infty . \bar{P}\infty . P$ und $3\breve{P}3$. Das Verhältnifs der Makrodiagonale zur Brachydiagonale zur Hauptaxe ist demgemäfs : 0,9470 : 0,9306 : 1.

(Radiolith.)

J. A. Michaelson (4) fand im fleischrothen, im Zirkonsyenit von Brevig vorkommenden, schwach glänzenden Radiolith vom spec. Gew. = 2,22 und der Härte = 5 :

SiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	CaO	NaO	KO	HO	Summe
47,78	26,04	0,58	2,22	13,37	0,40	10,24	100,55.

(1) Mittheilungen in berg- u. hüttenm. Zeit. 1863, 164; vgl. Art. Zinkblüthe; Jahrb. Min. 1863, 724. — (2) Zwölfter Jahresber. d. naturhist. Gesellsch. zu Hannover 1863, 41; Jahrb. Min. 1863, 590. — (3) Phil. Mag. [4] XXV, 43. — (4) Aus Oefvers. af k. Vet. Akad. Förhandl. 1862, 505 in J. pr. Chem. XC, 106; Jahrb. Min. 1864, 364.

Das Mineral wird durch Säuren zersetzt, ist im Bruche strahlig und schmilzt in der Zange zum weifsen, etwas opalisirenden Glase.

Pseudosteatit. Ein im Aeufsern dem Talk ähnliches, uneben brechendes, brüchiges, fettig anzufühlendes Mineral von der Härte = 2,2 und dem spec. Gew. 2,469, welches eine Kluft im Serpentin von Bathgate (Linlithgowshire) ausfüllt, ergab A. bei Thomson's und B. bei Binney's (1) Analyse :

	SiO_3	Al_2O_3	CaO	MgO	FeO	HO	Summe
A.	41,89	22,05	2,42	6,16	6,62	20,22	99,36
B.	42,78	22,53	2,54	6,76	6,31	18,68	99,60.

Chlorit. Ein dem Chlorit ähnliches, gewisse Varietäten des Spiriferensandsteins grün färbendes Mineral, welches sich in Gestalt eines feinschuppigen Aggregates in einer Quarzdruse bei Obernhof (Grube Hohe Lay) in der Gegend von Ems in Nassau vorfand, ergab bei E. Herget's (2) Analyse :

SiO_3	Al_2O_3	FeO	HO	Summe
22,26	31,76	36,97	8,63	99,62.

woraus Dieser die Formel $3FeO, 2SiO_3 + 2Al_2O_3, 3HO$ berechnet.

Glimmer. Der als Gemengtheil des schieferigen Gneuses, wie er im Renchthale des Schwarzwaldes vorkommt, auftretende, stellenweise (bei Döttelbach und im Milbenthälchen bei Petersthal) in dicken Lagen und Knoten ausgeschiedene, braunschwarze zweiaxige Glimmer (mit kleinem Neigungswinkel der optischen Axen), von 3,044 spec. Gew., von lebhaftem, metallartigem Perlmutterglanz ergab bei Nefsler's (3) Analyse :

SiO_3	TiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	FeO	MgO	KO	NaO	HO *)	Summe
38,34	0,60	33,80	18,73	7,40	0,36	4,22	0,56	1,36	100,37

*) Mit Spuren von Fluor.

(1) Aus Jahrb. Min. 1863, 200; hier aus Edinb. phil. journ. 1862, XVI, 55. — (2) In der bei „Spiriferensandstein" citirten Schrift 62. — (3) Aus F. Sandberger's geol. Untersuch. der Sect. Oppenau in Beitr. zur Statistik der inneren Verwaltung des Grofsh. Baden, XVI, 21.

Er ist durch Schwefelsäure vollkommen zersetzbar und nähert sich dem von Svanberg (1) untersuchten schwarzen Glimmer von Abborforss in Finnland.

Die Krystalle von *Magnesiaglimmer*, welche in Gesellschaft des Noseans und Sanidins Auswürflinge des Laacher Gebietes bilden, sind von G. vom Rath (2) am Reflexionsgoniometer gemessen worden. Seine Resultate stimmen mit denjenigen überein, welche Phillips, G. Rose und Kokscharow (3) an Glimmerkrystallen vom Vesuv erhielt, nämlich 2P : 2P = 120°46′, 2P : 0P = 98°43′. (Magnesiaglimmer.)

Pisani (4) hat den Astrophyllit von Brevig in Norwegen analysirt und gefunden : Astrophyllit.

SiO_3	TiO_2	ZrO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	FeO	MnO	CaO	MgO	KO	NaO	LiO	X*)	Summe
33,23	7,09	4,97	4,00	3,75	23,58	9,90	1,18	1,27	5,82	2,51	wenig	1,86	99,11

*) Glühverlust

Das spec. Gew. war = 3,32.

Vergleichende Betrachtungen über den Astrophyllit von Barkevig führen G. Tschermak (5) zu der Ueberzeugung, daſs er als ein etwas veränderter Anthophyllit aufzufassen sei, von welchem jener sich durch seinen Gehalt an Alkalien, durch seinen gröſseren Gehalt an Eisen, durch geringere Härte und gröſsere Schmelzbarkeit unterscheidet. Die Kieselsäure des Anthophyllits wird im Astrophyllit theilweise durch Zirkon- und Titansäure vertreten, während bei alle dem die optischen Verhältnisse, so die Neigung und Lage der optischen Axen, nur geringe Störungen erfahren haben. Um die Vergleichung beider Mineralien durchzuführen, hat Tschermak angenommen, daſs solche wasserhaltige und daſs die Alkalien nicht als isomorphe Vertreter der Oxyde CaO, MgO, FeO, MnO zu rechnen seien.

(1) Vgl. Oefvers. af k. Vet. Acad. Förhandl. 1839, 155; Berzelius' Jahresber. XX, 234; vgl. Rammelsberg, Mineralchemie, 1860, 668. — (2) Zeitschr. d. deutsch. geol. Gesellsch. XVI, 83, Anmerk. — (3) Vgl. Jahresber. f. 1854, 834. — (4) Compt. rend. LVI, 846; Bull. soc. chim. V, 456; J. pr. Chem. XC, 58. — (5) Jahrb. Min. 1863, 550.

Pinitoïd.

Eine hellgrüne bis weifse, auf Klüften eines dem Spiriferensandstein von Ems in Nassau eingelagerten Schiefers vorkommende Substanz von kaolinartiger Consistenz ergab bei E. Herget's (1) Analyse :

SiO_3	Al_2O_3	CaO	MgO	KO *)	HO	Summe
53,15	33,56	0,21	0,17	4,70	8,21	100,00.

*) aus dem Verlust.

Silicate mit Zirkoniaten. Eudialyt.

Eudialytkrystalle von Kangerdluarduk, Südgrönland, welche im Britischen Museum sich vorfanden, beschreibt V. v. Lang (2).

Silicate mit Boraten. Axinit.

Hessenberg (3) fand an der Combination : $\infty\check{P}\infty$. $\infty,'P$. $\infty\bar{P}\infty$. $\infty P,'$. $2'\check{P}2$. $'P$. $'\bar{P}'\infty$. $'\check{P},\infty$. $P,$. $0P$ des Axinits von Scopi, unweit St. Maria am Lukmanierpafs, die beiden neuen Flächen $\frac{1}{2}'\bar{P}'\infty$ und $\frac{5}{6}'\check{P}\infty$, letztere jedoch, wegen unvollkommener Spiegelung, unsicher. $\frac{1}{2}'\bar{P}'\infty : 0P = 145^0 12' 36''$, dieselbe zu $\infty\bar{P}\infty = 117^0 1' 24''$, zu $\infty\check{P}\infty = 97^0 14' 8''$.

Silicate mit Sulfaten. Nosean und Haüyn.

G. vom Rath (4) hat den, in den eruptiven Gesteinen der Umgebung des Laacher See's als Gemengtheil auftretenden Nosean und Haüyn der Untersuchung unterworfen. Er fand, dafs bei den in Drusenräumen ausgebildeten Krystallen des Noseans das stets vorwaltende ∞O mit $\infty O \infty$ und selten mit $2O2$ combinirt zu sein pflegt, bei eingewachsenen findet sich nur ∞O. Aufgewachsene Krystalle dieses Minerals sind häufig in der Richtung der trigonalen Zwischenaxe stark verlängerte Zwillinge. Porphyrartig im Gestein ausgeschiedene Krystalle lassen sich vollkommen nach ∞O spalten, während körnige, mit Sanidin gemengte Aggregate von Laach den Nosean von muscheligem Bruch wahrnehmen lassen. Lichte Varietäten

(1) In der bei Spiriferensandstein citirten Schrift 68. — (2) Phil. Mag. [4] XXV, 436. — (3) Min. Notizen in Abhandl. der Senckenberg. naturforsch. Gesellsch. zu Frankfurt a. M. IV, Separatabdruck V, 27. — (4) Aus Zeitschr. d. deutsch. geol. Gesellsch. XVI, 73 ff.; Jahrb. Min. 1864, 473 ff.

haben Glas-, dunkle Fettglanz. Das spec. Gew. schwankt zwischen 2,279 und 2,399, während die Farbe zwischen pechschwarz, grau, blau, grün, weiſs und farblos variirt. Häufig umschlieſsen sich Individuen von verschiedenen Farben oder letztere sind unregelmäſsig vertheilt. Es wurden analysirt: A. Schwärzlich-nelkenbrauner Nosean, wie er im Gemenge mit Sanidin, Magnesiaglimmer (1), Magneteisen, Orthit Auswürflinge am Laacher See bildet; spec. Gew. 2,279 (20° C.) bis 2,281 (21° C.). — B. Lichtbläulichgrauer Nosean, ebendaher, mit Magnesiaglimmer, Sanidin und Magneteisen in Auswürflingen; spec. Gew. = 2,299. — C. Lauchgrüner Nosean, aus Leucitophyr von der Haardt bei Rieden; spec. Gew. = 2,336 (22° C.); von einem zollgroſsen eingewachsenen Krystall. — D. Wasserheller Nosean, meist in Zwillingskrystallen (sogenannter Sodalith von Laach) in Auswürflingen von Laach mit Sanidin, Magnesiaglimmer, Hornblende, Titanit und Zirkon vorkommend; spec. Gew. = 2,399. — E. Blauer Haüyn, wie er im Gemenge mit Sanidin und Magnesiaglimmer die trachytischen Lesesteine bei Wassenach bildet; spec. Gew. = 2,481 (22,5° C.). Nosean und Haüyn.

	A.	B.	C.	D.	E. a.	E. b.	E. c. Mittel
SiO_3	36,72	36,69	36,46	36,87	32,96	33,26	33,11
SO_3	7,52	7,30	7,34	10,00	12,77	12,32	12,54
Cl	0,71	1,05	0,70	1,08	nicht best.	0,38	0,38
Al_2O_3	29,08	28,45	29,61	26,60	27,47	28,27	27,35
Fe_2O_3	0,75	0,47	0,91	0,28	1,05		1,05
CaO	1,20	0,68	2,37	4,05	12,30	11,11	11,70
MgO	0,00	0,00	0,00	0,00	0,22	nicht best.	0,22
KO	0,34	0,00	0,00	Spur	1,12		1,12
NaO	23,33	23,90	20,60	20,75	15,39		15,39
HO	0,88	2,15	2,02	0,37	0,20		0,20
	100,48	100,64	100,00	100,00			103,01

(1) Vgl. S. 821.

Silicate mit Titanaten. Tscheffkinit.

Ein amorphes, glasritzendes, schwärzlich-braunes, schwach durchscheinendes, mit Salzsäure gelatinirendes Mineral vom spec. Gew. = 4,26, welches in der Beudant'schen Sammlung als „Mineral von Coromandel" bezeichnet war, ergab bei Damour's (1) Analyse :

SiO_2	TiO_2	CeO	FeO	CaO	MgO	MnO	Al_2O_3	HO	Summe
19,03	20,86	38,38	7,96	4,40	0,27	0,38	7,72	1,30	100,30.

Demgemäfs kommt dieses, im Aeufseren an Orthit erinnernde Mineral in seiner Zusammensetzung dem Tscheffkinit am nächsten.

Sphen.

Hessenberg (2) beschreibt einen eigenthümlichen Combinationshabitus von alpinischen Sphenkrystallen (Fundort nicht näher bekannt), welche wie eine rhombische Pyramide mit zugeschärfter Mittelkante aussehen und vorwaltend aus ∞P . + ²/₃P2 . mit untergeordnetem —(2P2) und (P∞) bestehen. Die Krystalle sind blaugrau, wenig durchsichtig und ziemlich glänzend.

Schorlamit.

Fischer (3) bemerkt, dafs das nesterweise im Phonolith von Oberschaffhausen am Kaiserstuhl vorkommende, bisher für Titan- oder Magneteisen gehaltene Mineral Schorlamit (Eisentitanit) sei.

Turnerit.

G. vom Rath (4) theilt seine krystallographischen Untersuchungen des Turnerits (5) von Tavetsch mit. Den flächenreichen, diamantglänzenden, gelben Krystallen von muscheligem Bruch, ist das auch von Miller bereits angenommene Axenkreuz, für welches a : b : c (Hauptaxe) = 0,921696 : 1 : 0,958444 und der schiefe Axenwinkel a : c vorn oben = 102°42' ist, zu Grunde gelegt. Am Tavetscher Turnerit wurden die Flächen ∞P . ∞P¹/₂ . ∞P2 . ∞P∞ . 0P . + P∞ . (¹/₃P∞) . (¹/₂P∞) . (P∞) + P . + (2P2) . + ¹/₃P + ¹/₂P . — P . beobachtet, während

(1) Aus Jahrb. Min. 1863, 202, hier aus Bull. géol. 1862, XIX, 550. — (2) Min. Notizen in Abhandl. der Senckenberg. naturf. Gesellsch. zu Frankfurt a. M. IV, Separatabdruck V, 24. — (3) Jahrb. Min. 1863, 559. — (4) Pogg. Ann. CXIX, 247.

für die Krystalle aus dem Dauphiné noch $-P\infty$ und $(2P\infty)$ hinzukommen. Für die Berechnung der Axendimensionen dienten die Fundamentalwinkel $\infty P : +P = 141^0 23'$, $+P : +P\infty = 143^0 44'$ und $\infty P : \infty P\infty = 131^0 58'$.

Wolframiate. Scheelit.

Ein ausgezeichnetes, von R. Müncke im Riesengrunde des Aupathales, am südlichen Abhange der Schneekuppe des Riesengebirges entdecktes Vorkommen von Scheelitkrystallen beschreibt Ferd. Römer (1). Die oft dreiviertel Zoll grofsen Krystalle sind Pyramiden P mit untergeordnetem $2P\infty$, an denen sehr untergeordnet auch noch eine Pyramide dritter Ordnung, eine symmetrisch achtseitige Pyramide, 0 P und wahrscheinlich $^1/_5$ P zu beobachten ist. Die Analyse von Himmelbach ergab für die Zusammensetzung dieses Minerals :

WO_3 *)	CaO	Verlust	Summe
80,100	19,300	0,500	99,900.

*) nebst Spuren von SiO_2.

Wolfram. (Ferberit.)

K. L. Th. Liebe (2) hat Proben von einem, auf Gängen im krystallinischen Schiefergebirge der Sierra Almagrera in Südspanien, in Begleitung von Quarz vorkommenden Wolfram mit folgenden Resultaten analysirt :

WO_3	FeO	MnO	CaO	MgO	Al_2O_3	SnO_2	X *)	Summe †)
69,18	22,96	2,98	1,78	0,42	1,15	0,14	1,39	99,90.

*) beigemengtes Eisenoxydhydrat. — †) mit Spuren von Unterniobsäure und Beryllerde (?).

Indem Er es wahrscheinlich zu machen sucht, dafs dieser Wolframvarietät die Formel $4RO, 3WO_3$ zukomme, hält Er sie, wiewohl keine Krystallform vorliegt und die übrigen physikalischen Eigenschaften keine wesentlichen Unterschiede vom Wolfram wahrnehmen lassen, für eine gute Species, für welche Er den von Breithaupt vorgeschlagenen Namen „Ferberit" (3) annimmt.

(1) Zeitschr. d. deutsch. geol. Gesellsch. XV, 607; Jahrb. Min. 1864, 284. — (2) Jahrb. Min. 1863, 641. — (3) Nach Rudolph Ferber in Gera.

Vanadate. Eusynchit.

C. Czudnowicz (1) fand für das von Fischer und Nefsler (2) analysirte und als *Eusynchit* bezeichnete vanadinsäurehaltige Mineral von Hofgrund in Baden die nachstehende Zusammensetzung :

	PbO	ZnO	VO_3	SiO_3	PO_5	Summe
I.	56,47	16,78	23,55	3,20	Spur	100
II.	53,91	21,42	19,16	5,51	—	100.

Er betrachtet dasselbe mit der Formel $(PbO, ZnO)_3, VO_3$ als drittel-vanadins. Blei-Zinkoxyd, in welchem beide Oxyde etwa zu gleichen Aequivalenten enthalten sind. Das Mineral bildet einen dünnen Ueberzug von gelbrothen traubigen Aggregaten mit einem Anflug von Grünbleierz. Bruch faserig und fettglänzend; Strich und Pulver blafsgelb; Härte 3,5; spec. Gew. 5,27 bis 5,53. In Salpetersäure leicht mit brauner Farbe löslich.

Rhombischer Vanadit.

Mit Rücksicht auf diese Analysen des Eusynchits und Seiner Untersuchungen über die Eigenschaften des Vanadins hat Czudnowicz (3) auch G. Tschermak's (4) Angaben über die Zusammensetzung des rhombischen Vanadits, welche Dieser für identisch mit der des Eusynchits hält, näher geprüft. Czudnowicz bemerkt, dafs das von Tschermak für die Analyse benutzte Verhalten des Vanadits gegen zweifach-schwefels. Kali (beim Zusammenschmelzen auf Ein Aequivalent Bleioxyd Ein Aequivalent Schwefelsäurehydrat entweichen zu lassen) keine andere Bedeutung habe, als die : dafs das vanadins. Bleioxyd von derselben Sättigungsstufe sei, als das bei der Umsetzung entstehende vanadins. Kali. Da nun nach Seinen Versuchen 1 Atom Vanadinsäure die Eigenthümlichkeit besitze, in ihren bei Schmelzhitze gebildeten Salzen 3 Atome Basis zu sättigen, so müsse auch der *rhombische Vanadit* als *drittel-vanadins. Bleioxyd* angesehen werden. Dafs

(1) In der S. 221 angef. Abhandl.; im Ausz. Jahrb. Min. 1864, 237; Sill. Am. J. [2] XXXVII, 270. — (2) Jahresber. f. 1855, 964. — (3) A. a. O. — (4) Vgl. Jahresber. f. 1861, 1021 und f. 1862, 754.

Tschermak einen für einfach vanadins. Bleioxyd characteristischen Bleigehalt fand, hält Czudnowicz für einen Seine Behauptung nicht widerlegenden Zufall, denn auch der Eusynchit enthalte eben so viel, aber es sei allerdings mit grofsen Schwierigkeiten verbunden, die Vanadinsäure vom Zinkoxyd zu trennen.

Den früher (1) angezeigten vorläufigen Mittheilungen einiger Resultate aus den Untersuchungen niobhaltiger Mineralien hat H. Rose (2) die ausführlichen Angaben seiner verbesserten analytischen Methoden (3) und die nach diesen in seinem Laboratorium ausgeführten Analysen von Columbit, Samarskit, Fergusonit und Tyrit folgen lassen. Niobate. Columbit Samarskit, Fergusonit, Tyrit.

1) Columbit (4). A. von Bodenmais. Die Krystalle von diesem Fundorte sind gewöhnlich matt, mit erdiger Oberfläche und ohne scharfe Gestalt; mitunter findet man sie jedoch deutlich ausgebildet, von Glasglanz und dann nicht selten in Zwillingsverwachsungen. Die erstere Varietät läfst auf den Spaltungsflächen oft eine abnehmbare Schicht von unreiner Unterniobsäure erkennen, welche bei der Zersetzung durch die Atmosphärilien ausgeschieden wurde, während das Eisen- und Manganoxydul fortgeführt, ersteres auch theilweise in Magneteisenstein umgewandelt wurde und dem Pulver des Minerals eine schwarze Farbe ertheilte. Derartige Columbite sind es, welche sich durch ihr hohes specifisches Gewicht auszeichnen. Die von Finkener analysirte Probe eines ziemlich gut erhalten gebliebenen Krystalls liefs beim Zerschlagen auf den Bruchflächen einen weifslichen Ueberzug wahrnehmen und hatte das spec. Gew. = 5,860. Sie wurde als feines, geschlämmtes, kirschrothes Pulver mit kohlens. Natron aufgeschlossen. — B. Columbit von Middletown (Connecticut).

(1) Vgl. Jahresber. f. 1862, 758. — (2) Pogg. Ann. CXVIII, 339, 406, 497; Bull. soc. chim. V, 491. — (3) Bezüglich deren auf die Abhandlungen verwiesen werden mufs. — (4) Columbit ist durch heifse Schwefelsäure unvollkommen, Tantalit gar nicht durch sie zersetzbar.

Columbit, Samarskit, Fergusonit, Tyrit.

Die untersuchte Probe war auf den Spaltungsflächen irisirend, ihr Pulver chocoladenbraun und das spec. Gew. (nachdem ein sehr dünner röthlichbrauner Ueberzug der Spaltungsflächen abgenommen worden war) in Stücken = 5,583, gepulvert = 5,593. Sie wurde von Chandler analysirt a) mit kohlens. Natron, b) mit zweifach-schwefelsaurem Kali aufgeschlossen, c) das Mittel. — C. Columbit, ebenfalls von Amerika, aber im zersetzten Zustande; das spec. Gew. war in Stücken = 6,028, gepulvert = 6,048. Das Pulver von schwarzer Farbe; von Oesten analysirt. — D. Columbit aus dem Kryolith von Grönland, sehr rein; die Krystalle sind von guter Ausbildung; Proben davon gaben ein hell kirschrothes Pulver und zeigten in Stücken das spec. Gew. = 5,374, gepulvert = 5,376. Sie wurden bei Oesten's Analyse mit zweifach-schwefelsaurem Kali aufgeschlossen. — E. Mit etwas modificirten analytischen Methoden zur schärferen Bestimmung der Unterniobsäure von Oesten wiederholte Analyse derselben Columbitvarietät. — F. Dieselbe Varietät, vom spec. Gew. = 5,4, nach abweichenden Methoden von Finkener analysirt. — G. Mit Samarskit verwachsen gewesener Columbit vom Ural, von frischerem Aussehen als die Krystalle von Bodenmais und von Nordamerika. Pulver schwärzlich-grau mit geringem Stich ins Braune; spec. Gew. = 5,447. Bei Oesten's Analyse mit zweifach-schwefels. Kali aufgeschlossen.

		Nb_2O_5	U_2O_3	WO_3	SnO_2	FeO	MnO	CuO	CaO	Summe
A.		80,30	—	0,48	0,16	15,56	2,84	0,45	0,30	100,09
B.	a.	75,66	—	—	0,72	18,09	3,22	—	0,46	98,15
	b.	76,79	—	—	0,47	18,37	3,06	—	0,50	99,19
	c.	76,73	—	—	0,60	18,23	3,14	—	0,48	99,17
C.		79,80	—	—	0,56	15,00	4,50	—	—	99,86
D.		76,04	—	—	0,39	16,91	4,34	Spur	0,54	98,22
E.		77,80	—	—	0,17	16,52	4,95	Spur	0,39	99,83
F.		77,75	—	0,06	0,04	17,09	4,65	0,04	0,31	99,94
G.		76,66	0,57	—	0,42	14,29	7,52 *)	—	0,54	100,00.

*) Aus der Differenz.

Columbit, Samarskit, Fergusonit, Tyrit.

Aus diesen Analysen berechnet Rose für das nicht alterirte Mineral die Formel (FeO, MnO) Nb_2O_3, und schliefst aus der Isomorphie des Columbits mit Wolfram, wie aus den isomorphen wolfram- und molybdäns. Bleiverbindungen, dafs die Ansicht über die Molecularconstitution, nach welcher die Wolfram- und Molybdänsäure aus zwei Atomen Metall und drei Atomen Sauerstoff bestehe (dafs also das Atomgewicht der Metalle beider halbirt werden müsse), die wahrscheinlichere sei.

Gegen die Meinung, dafs etwa die Unterniobsäure als NbO_3 aufzufassen sei, spricht nach Ihm, dafs alsdann die Niobsäure, Tantal- und Zinnsäure mit vier Atomen Sauerstoff eingeführt werden müfsten. Uebrigens verkennt Rose nicht, dafs Seiner Ansicht die Thatsache entgegenstehe, dafs nach Regnault's Versuchen die Atomwärme (das Product des Atomgewichts in die specifische Wärme) für Molybdän- und Wolframmetall nicht allein unter sich, sondern auch mit der der meisten anderen Metalle gleich sei.

2) Samarskit vom Ilmengebirge bei Miask ist nach genaueren Methoden des Aufschliefsens und des Analysirens von Finkener (A) und von Stephans (B) (1) in H. Rose's Laboratorium untersucht worden, wobei besondere Sorgfalt auf die Trennung der Zirkonsäure vom Uranoxyd verwendet wurde.

	HO	Nb_2O_3	WO_3	U_2O_3	ZrO_2	SnO_2	ThO	YO	CeO	FeO	MnO	CuO	MgO	CaO	Summe
A.	0,45	47,47	1,36	11,60	4,35	0,05	6,05	12,61	3,31	11,08	0,96	0,25	0,14	0,73	100,41
B.	0,40	50,17		11,08	4,25	0,63	5,55	15,90		10,55	1,61	—	0,04	0,64	100,82

Demgemäfs und nach Entdeckung der Thorerde und Zirkonsäure im Samarskit, glaubt Rose, dafs das Sauerstoffverhältnifs der Basen zu den Säuren in diesem Minerale nicht wie bei Columbit = 1 : 3 sein könne, da Zirkonsäure nicht als isomorpher Vertreter der Unterniobsäure aufzufassen sei.

(1) Vgl. auch Jahresber. f. 1862, 754 Anmerk.

Columbit, Samarskit, Fergusonit, Tyrit.

3) Fergusonit von Grönland, von frischem Aussehen und dem spec. Gew. = 5,612, ergab bei Weber's Analyse :

Nb_2O_3	U_2O_3	ZrO_2	SnO_2	FeO	Ce	YO	Summe
48,84	0,85	6,93	0,35	1,33	3,05	38,61	99,46.

Nach Rose's Meinung sind in ihm die niob- und zirkons. Verbindungen als basische und zwar in keinem einfachen Verhältnisse vorhanden. Er findet, dafs gegen zehn Atome des 2 RO, Nb_2O_3, drei 2 RO, ZrO_2 in dem Mineral enthalten sind.

4) Den Tyrit hält Rose für eine basische Doppelverbindung von basisch-unterniobs. Yttererde mit basisch-unterniobs. Kali (1).

Ein von W. G. Lettsom dem britischen Museum zugesandter, bei Monte Video im Granit eingewachsen gefundener Columbitkrystall zeigte, wie N. St. Maskelyne (2) mittheilt, die Combination (3) $\infty\bar{P}\infty . \infty\breve{P}\infty . 0P . P . 2\bar{P}2 . \infty P . \infty\breve{P}3$ mit der für ihn neuen Form $\infty\breve{P}5$, mit Winkeln von $\infty\breve{P}\infty : \infty\breve{P}5 = 153^{0}40'$ und $\infty\breve{P}3 : \infty\breve{P}5 = 166^{0}42'$.

Bragit. Tyrit.

Das von Forbes und Dahll (4) unter dem Namen Bragit angeführte Mineral von graubrauner Farbe, metallischem Glanz, im Bruche uneben, kleinsplitterig, von der Härte = 4,5 und dem spec. Gew. = 5,40 wurde von J. A. Michaelson (5) mit folgenden Resultaten analysirt :

Nb_2O_3	ZrO_2	YO	X*)	UO	FeO	MnO	CaO	MgO	PbO	HO	Summe
48,10	1,45	32,71	7,43	4,95	1,37	0,11	1,82	0,39	0,09	1,08	99,45

*) Oxyde des Cers.

(1) Bezüglich der Identität von Tyrit und Fergusonit vgl. Jahresber. f. 1855, 963. — (2) Phil. Mag. [2] XXV, 41; Jahrb. Min. 1863, 594. — (3) In der von Schrauf (vgl. Jahresber. f. 1861, 1018) angenommenen Stellung. — (4) Vgl. Jahresber. f. 1855, 962, Anmerk. 3. — (5) Aus Oefvers. af k. Vet. Acad. Förhandl. 1862, 505 ff. in J. pr. Chem. XC, 108; Jahrb. Min. 1864, 236.

entsprechend der Formel : 3 RO, Nb_2O_3 und wahrscheinlich identisch mit Tyrit und Fergusonit.

Pyrochlor.

Eine von J. J. Chydenius (1) ausgeführte Analyse des Pyrochlors von Brevig ergab :

$\left.\begin{matrix}Nb\\Ti\end{matrix}\right\}O_2$	SnO_2	ThO	CeO	$\left.\begin{matrix}Ur\\Fe\end{matrix}\right\}O$	CaO	NaO	HO	Fl	Summe
61,07	0,57	4,62	5,00	2,82	16,02	4,60	1,17	unbest.	95,87

Der nicht bestimmte, von Chydenius als Fluornatrium (zu 6,23 pC. NaFl) berechnete Fluorgehalt des Pyrochlors entwickelt sich beim Erhitzen mit Schwefelsäure als Fluorwasserstoff.

Sulfate. Thenardit.

F. A. Römer (2) beschreibt einen grofsen, schwach glasglänzenden, hellbraunen und kantendurchscheinenden *Thenarditkrystall*, welcher von Buk in der Bolivischen Salpeterwüste lose gefunden wurde. Die Pyramide zeigte Kantenwinkel von 122°20′, 74° und 136°, Spaltbarkeit nach P, die Härte 2,5 bis 3. Nach Streng's Untersuchungen bestand dieser Krystall vom spec. Gew. = 2,55 aus :

NaO	KO	SO_3	Cl	Unlösl. röthl.-brauner Rückstand	HO	Summe
41,52	0,46	54,31	0,01	3,39	0,60	100,29.

Cölestin.

E. E. Schmid (3) bespricht das Vorkommen des Cölestins in drei Etagen der Thüringer Trias :

1) Der in den unteren Schichten des unteren Muschelkalkes bei Jena eingelagerte Cölestin zeigt in Drusenräumen Krystalle der Combination $P . \breve{P}3 . \breve{P}\infty . \bar{P}\infty . \infty\breve{P}2 . \infty\bar{P}\infty$, deren Habitus theils durch Vorwalten von $\breve{P}\infty$ und $\infty\bar{P}\infty$ kurz säulenförmig, theils durch $\breve{P}3$ spitz pyramidal bis nadelförmig ist. Die blafs- bis berliner- und indigblaue Farbe der faserigen Varietät steht in Beziehung zu ihrer Hauptspaltungsrichtung, welche gegen die Richtung der Fasern unter den verschiedensten Winkeln ge-

(1) In der S. 194 angef. Abhandl. — (2) Jahrb. Min. 1863, 566. — (3) Pogg. Ann. CXX, 637; Jahrb. Min. 1864, 242; Chem. Centr. 1864, 158.

Cölestin.

neigt sein kann, und gleichzeitig zum Bitumengehalt des Minerals, welcher im Folgenden dem Glühverlust proportional angenommen worden ist. So zeigten

					pC.
dunkelblaue	Varietäten	86°	Neigung der Spaltung gegen die Faserung.	Glühverl.	0,47
himmelblaue	„	67°	„ „ „ „ „ „	„	0,42
blaſsblaue	„	46°	„ „ „ „ „ „	„	0,30

Alle gefärbten Krystalle, namentlich die dunkeln, zeigten unter Haidinger'scher Loupe einen ausgezeichneten Trichroismus.

2) Der Cölestin im Schaumkalke, dem obersten Gliede des unteren Muschelkalks am oberen Mühlthale bei Jena, kleidet Drusenräume (welche resorbirten Muschelschalen entsprechen) aus und ist von der Combination $\infty\breve{P}\infty$, $\infty\breve{P}2$, $\breve{P}\infty$, $\bar{P}\infty$.

3) Der Cölestin der Lettenkohle im Salzschacht auf dem Johannisfelde bei Erfurt findet sich in noch mit Soole erfüllten Höhlungen eines cavernösen Dolomits in Begleitung von Braunspathrhomboëdern. Die Krystalle sind gewöhnlich roth, selten farblos und Combinationen von $\breve{P}\infty$, $\infty\breve{P}2$, $\infty\breve{P}\infty$, $\infty\bar{P}\infty$ und einem $\infty\breve{P}m$. Die Analyse ergab:

SO_3	SrO	CaO	BaO	Fe_2O_3	Summe
53,39	43,68	1,26	0,51	0,28	99,12.

Bleivitriol.

In der an Bleivitriol vom Monte Poni auf Sardinien beobachteten Combination $\infty\breve{P}2 . \bar{P}\infty . \infty\breve{P}\infty . 0P . 4\breve{P}2 . 2\breve{P}2 . \breve{P}2 . {}^1/_2P . P . {}^1/_2\breve{P}\infty . \breve{P}\infty . {}^3/_2\breve{P}3$ (in Mohs', Haidinger's und Naumann's Axenstellung) oder ${}^1/_2\bar{P}\infty . \infty P . 0P . \infty\breve{P}\infty . {}^1/_2\bar{P}2 . {}^1/_2P . \breve{P}2 . 2\breve{P}2 . P . 2\breve{P}\infty . \breve{P}\infty . {}^2/_3\breve{P}2$ [in der Axenstellung von v. Lang (1)] erkannte Hessenberg (2) die Formen $4\breve{P}2$ und ${}^1/_2\breve{P}\infty$ für dieses

(1) Wien. Acad. Ber. XXXVI, 241 ff. — (2) Min. Notizen in Abhandl. der Senckenberg. naturforsch. Gesellsch. zu Frankfurt a. M. IV, Separatabdruck V, 81.

Mineral als neu. $\frac{1}{2}\bar{P}\infty : \infty\bar{P}\infty = 111^{\circ}11'18''$; $\frac{1}{2}\bar{P}\infty : 0P = 158^{\circ}48'42''$; $4\bar{P}2 : 0P = 103^{\circ}59'47''$; $4\bar{P}2 : \infty\bar{P}2 = 166^{\circ}0'13''$.

Magnesia-alaun. (Pickeringit.)

Howe's (1) Analyse des Magnesia-Alaunes (Pickeringits) von Iquique in Peru, wo er in Form feiner seidenglänzender Nadeln oder faseriger Büschel im Schiefer vorkommt, ergab :

Al_2O_3	MgO	SO_3	HO	Summe
11	4	36	46	97

mit Spuren von Kalk, Kupfer, Kobalt und unlöslicher Substanz, entsprechend der Formel



$MgO, SO_3 + Al_2O_3, 3SO_3 + 22HO$ (2).

Alunit.

Ein graulich-weifser, an der Luft bläulich-grün und endlich rostfarben werdender Alunit vom Pic de Sancy (Mont Dore, Puy-de-Dôme), welcher von kleinen, mit Schwefelkohlenstoff aus dem gepulverten Mineral ausziehbaren Massen von Schwefel, stellenweise auch von Schwefelkies, durchsprengt ist, muscheligen Bruch und das spec. Gew. = 2,481 hat, ergab bei der Analyse von J. Gautier-Lacroze (3) folgende Resultate :

HO	S	KO	SO_3	Fe_2O_3	Al_2O_3	X *)	Y **)	Summe
10	7,38	5,69	25,55	1,98	23,53	24,66	1,31	100.

*) Kieseliger Rückstand. — **) Verlust.

Carbonate. Kalkspath.

Hessenberg (4) beschreibt eine Combination von $+R^3 . + 4R . + R . + R^{4/3} . - \frac{1}{2}R^5 . + \frac{4}{7}R^5 . - \frac{1}{2}R^{10}$, die Er an Kalkspathkrystallen von Matlock beobachtete, und in welcher die Existenz der Form $+R^{4/3}$ (5) con-

(1) Chem. News VII, 233; Chem. Soc. J. [2] I, 200; Chem. Centr. 1863, 941; Bull. soc. chim. VI, 29; J. pr. Chem. XCI, 63; Jahrb. Min. 1864, 477. — (2) Vgl. auch Rammelsberg, Mineralchemie, 287. — (3) Compt. rend. LVII, 362; Chem. Centr. 1864, 308; J. pr. Chem. XCI, 501. — (4) Min. Notizen in Abhandl. der Senckenberg. naturforsch. Gesellsch. zu Frankfurt a. M. IV, Separatabdruck V, 9. — (5) Zippe erwähnt (Wien. Acad. Ber. III, 138 u. 135; vgl. auch Jahresber. f. 1851, 817, Tabelle dazu, Scalenoëder Nr. 15) diese Form (nach Hessenberg aus Versehen mit dem Minuszeichen) als rauh und nicht ganz zuverlässig.

Kalkspath. statirt wird, die Skalenoëder $+\frac{4}{7}R^5$ und $-\frac{1}{2}R^{10}$ für dieses Mineral jedoch neu sind. Für $+\frac{4}{7}R^5$ ist die kürzere, schärfere Polkante x = 112°58′54″, die längere, stumpfere y = 136°48′34″, die Mittelkante z = 133°53′7″ und für $-\frac{1}{2}R^{10}$, x = 115°21′21″, y = 128°6′57″, z = 152°53′12″.

An Kalkspathkrystallen von Andreasberg am Harz bestimmte Derselbe (1) die Combination : $-\frac{16}{3}R \,.\, \infty R \,.\, -\frac{1}{2}R \,.\, 0R \,.\, +R \,.\, +R^{4/3} \,.\, +R^{5/3} \,.\, +R^{10/3} \,.\, +\frac{5}{8}R^{7/5} \,.\, +4R$. Das neue Skalenoëder $+R^{10/3}$ hat längere Polkanten x = 109°33′29″, kürzere y = 133°31′2″ und Mittelkanten z = 152°29′50″.

In den Zersetzungsproducten eines gegen Gneus abgrenzenden Basaltstockes bei Auerbach an der Bergstraſse, fand G. Tschermak (2) kugelige, innen hohle Kalkconcretionen, die, von gelblichweiſser Farbe und durchscheinend, an der Luft unter Wasserverlust trübe werden und krystallinische Structur erkennen lassen. W. Jettel fand in der lufttrockenen Substanz :

CaO, CO_2	MgO, CO_2	FeO, CO_2	Al_2O_3	HO	X *)	Summe
85,4	3,6	1,6	1,5	1,7	6,9	100,7.

*) In Salzsäure unlöslicher Rückstand.

Der in Salzsäure unlösliche Rückstand X ergab :

SiO_2 *)	SiO_2	Al_2O_3	FeO	CaO	MgO	HO	Summe
28	41	7	5	2	9	8	100.

*) Durch Kochen mit kohlens. Natron aus der Substanz als opalartige Kieselsäure ausziehbar.

Zinkspath. Schönichen (3) analysirte Zinkspath von den Gruben N. S. de las Nieves und S. Bernavé von der cantabrischen Küste in Spanien mit folgenden Resultaten :

ZnO	Al_2O_3 Fe_2O_3	CO_2 HO	Summe
67,00	4,80	28,20	100
64,64	0,70	34,66	100
65,34	2,26	32,40	100.

(1) Min. Notizen in Abhandl. der Senckenberg. naturforsch. Gesellsch. zu Frankfurt a. M. IV, Separatabdruck V, 10. — (2) Wien. Acad. Ber. XLVII (1. Abth.), 288; Jahrb. Min. 1864, 94. — (3) Aus berg- u. hüttenm. Zeit. 1863, 164; Jahrb. Min. 1863, 724.

Unter dem Guano der Chinca-Inseln liegt eine mehrere Zoll dicke, weiſse, nach Ammoniak riechende Salzmasse, welche nach der Analyse von T. L. Phipson (1) hauptsächlich aus zweifach-kohlens. Ammoniak, $NH_4O, 2CO_2, HO$, besteht. Er fand darin, neben Spuren von Magnesia, Chlor und Schwefelsäure : Zweifach-kohlens. Ammoniak.

NH_4O	CO_2	HO	CaO	PO_5	Harns. Alkali	Summe
29,76	51,53	11,00	6,02	0,40	1,09	100,00.

V. von Lang (2) hat in Folge einer Mittheilung von Descloizeaux, daſs der Lanthanit optisch zweiaxig sei und die optische Mittellinie normal zur Hauptspaltungsfläche stehe, Krystalle dieses Minerals, welche früher für quadratisch angesehen worden, nachgemessen. Er erkannte die Lanthanitkrystalle von Bethlehem, Pennsylvanien, als rhombische Combinationen von $\infty P . P\infty \bar{P}\infty . 0P$, mit Neigungen von $\infty P : \infty \bar{P} \infty = 136^0 23'$, $\infty P : \infty P = 92^0 46'$, $\infty P : P = 142^0 36'$, $P : P$ in der Basis $= 105^0 12'$, in der makrodiagonalen Polkante $= 109^0 46'$, in der brachydiagonalen $= 113^0 32'$. Das Verhältniſs der Makrodiagonale zur Brachydiagonale zur Hauptaxe findet sich daraus = 1 : 0,9528 : 0,9468. Lanthanit.

V. von Lang (3) hat Malachitkrystalle von verschiedenen Fundorten, wie sie im britischen Museum vorhanden sind, krystallographisch und optisch genauer untersucht. Im Allgemeinen beobachtete Er daran die früher bekannten Flächen : $\infty P . \infty P\infty . (\infty P\infty) . P\infty$ und die neuen : $- {}^1/_2 P\infty$, $- {}^1/_3 P\infty$, $- {}^1/_4 P\infty$, $- {}^1/_2 P$. $- ({}^1/_2 P 2)$ und $- ({}^3/_4 P 3)$, bezogen auf ein Axenkreuz, in welchem a (Klinodiagonale) : b : c (Hauptaxe) = 0,8173 : 1 : 0,4231, der schiefe Axenwinkel a : c = $88^0 30'$ und die Hauptspaltungsfläche $P\infty$ ist. Gewöhnlich erscheinen die Krystalle in hemitropischen Zwillingen nach $\infty P\infty$ und Malachit.

(1) Chem. Soc. J. [2] I, 74; Chem. Centr. 1863, 895; J. pr. Chem. XCI, 190. — (2) Phil. Mag. [4] XXV, 43; Jahrb. Min. 1863, 592. — (3) Phil. Mag. [4] XXV, 432.

in der Richtung der Hauptaxe verlängert; so an Exemplaren von Wallaroo und Burra Burra in Süd-Australien, aus dem Siegenschen und von Joachimsthal. Ein anderer Krystallisationshabitus, welcher namentlich auf den australischen Malachitlagerstätten beobachtet wird, ist durch eine starke Verkürzung in der Richtung der Hauptaxe bedingt, wobei zwei Zwillinge sich nicht selten, wie auch bei den vorigen, in der Richtung dieser Axe durchdringen.

Borate und Nitrate. Boronatrocalcit.

Ueber das Vorkommen von Natronsalpeter und Boronatrocalcit in der Provinz Tarapacá im südlichen Peru hat H. Reck (1) ausgedehnte Nachrichten gegeben. — Ueber die Bildung des Hayesins (Boronatrocalcits) in dem nördlichen Theile der Atacamawüste und der Provinz Tarapacá in Peru hat D. Forbes (2) Seine Ansichten ausgesprochen.

Szajbelyit.

K. F. Peters (3) macht die Mittheilung, dafs das von Ihm Szajbelyit (4) genannte, im feinkörnigen Kalkstein der Erzlagerstätten von Rézbánya vorkommende Mineral von A. Stromeyer analysirt worden sei. Der Kalkstein, in welchem das Mineral eingesprengt liegt, wurde mit schwacher Salpetersäure in der Kälte behandelt, wobei aufser 16,6 pC. krystallinischen Rückstandes noch 14,8 pC. linsengrofser rundlicher Körner, die in durchfallendem Lichte gelblichen Farbenton zeigten, erhalten wurden. Das spec. Gew. der Nadeln war = 2,7, das der Körner = 3,0. Es enthielten A. die Nadeln, B. die Körner :

	BO_3	MgO	Fe_2O_3	HO	Cl	Quarz	Kohle u. MnO	Summe
A.	36,66 *)	52,49	1,66	6,99	0,49	0,20	Spur	98,49
B.	34,60	49,44	3,20	12,37	0,20	—	—	99,81.

*) Als Borfluorkalium bestimmt.

(1) Berg- u. hüttenm. Zeit. 1863, 149, 188, 207, 225. — (2) Phil. Mag. [4] XXV, 113. — (3) Wien. Acad. Ber. XLVII (1. Abth.), 347; Jahrb. Min. 1863, 833; Sill. Am. J. [2] XXXVII, 271; Ann. Ch. Pharm. CXXVI, 315; J. pr. Chem. XC, 188; Chem. Centr. 1864, 14; Bull. soc. chim. V, 610. — (4) Vgl. Jahresber. f. 1861, 1029.

Demgemäfs entspricht, wenn man Eisenoxyd, Chlor, Quarz, Kohle und Manganoxydul als unwesentliche Beimengungen ansieht, die Zusammensetzung der Nadeln der Formel : 5 MgO, 2 BO_3 + $^4/_3$ aq., und die der Körner : 5 MgO, 2 BO_3 + $^3/_2$ aq.

Den nadelförmigen Theil des Szajbelyits hat auch E. v. Sommaruga (1) in Bunsen's Laboratorium untersucht und übereinstimmend mit Stromeyer's Analyse folgende Zusammensetzung gefunden :

BO_3 *)	MgO	$2 Fe_2O_3 + 3 HO$	SiO_3	Cl	HO	MnO, Kohle	Summe
37,88	53,25	1,78	0,81	0,51	6,77	Spur	100,00.

*) Als entweichendes BFl_3 bestimmt.

Phosphate. Triphylin.

G. Tschermak (2) hat an zersetzten Triphylinkrystallen von Rabenstein bei Zwiesel in Bayern Messungen mit dem Anlegegoniometer ausgeführt. Auch Er hält die Krystallform desselben für rhombisch und bestimmte daran die Flächen : $0 P$, $\infty \breve{P} \infty$, ∞P, $\infty \breve{P} 2$, $^1/_2 \bar{P} \infty$, $\bar{P} \infty$, $2 \breve{P} \infty$, $^3/_2 \bar{P} \infty$, $3 \breve{P} \infty$. Aus den Messungen berechnet Er das Verhältnifs der Axen (c die Hauptaxe) $a : b : c = 1 : 2{,}300 : 1{,}211$ und giebt die Neigungen von $\infty P : \infty P = 133^0$, $\infty \breve{P} \infty : \infty \breve{P} 2 = 131^0$, $\infty \breve{P} \infty : 3 \breve{P} \infty = 149^0 6'$, $0 P : 2 \breve{P} \infty = 133^0 32'$, $0 P : \bar{P} \infty = 129^0 33'$.

Die drei Spaltungsrichtungen des Heterosits fand Tschermak nahe mit denen des Triphylins übereinstimmend, und hält mit J. N. Fuchs jenes Mineral für ein Zersetzungsproduct von diesem. Das spec. Gewicht des Triphylins fand Er an sorgfältig gereinigten Stücken zwischen 3,5 und 3,6, für blaue Stücke = 3,47.

Amblygonit.

Untersuchungen Descloizeaux's (3) am Amblygonit von Penig in Sachsen und namentlich an dem von Hebron (Maine) (4) machen es wahrscheinlich, dafs er dem triklinometrischen Systeme angehört. Der Amblygonit zeigt drei

(1) Wien. Acad. Ber. XLVIII (2. Abth.), 548. — (2) Wien. Acad. Ber. XLVII (1. Abth.), 282; Jahrb. Min. 1863, 828. — (3) Compt. rend. LVII, 357; Instit. 1863, 251. — (4) Vgl. Jahresber. f. 1862, 764.

deutliche und ungleichwerthige Spaltungsrichtungen, welche sich unter Winkeln von etwa 135°, 105° und 88°30′ schneiden. Die optischen Axen schliefsen einen grofsen Neigungswinkel mit einander ein; die Ebene dieser Axen steht normal auf der Spaltungsrichtung mittlerer Vollkommenheit, welche durch Glasglanz der Flächen ausgezeichnet ist, während die optische Mittellinie des spitzen Winkels parallel der Intersection dieser letzteren Fläche mit der perlmutterglänzenden Spaltungsfläche ist. Der Amblygonit ist optisch-negativ.

Allen fand bei Hebron einen zollgrofsen Amblygonitkrystall, an welchem Brush (1) den triklinometrischen Charakter der Gestalt erkannt haben will.

Childrenit. Die mit Amblygonit u. s. w. vorkommenden kleinen haarbraunen Krystalle (2) von Hebron (Maine) hat G. J. Brush (3) als Childrenit bestimmt. J. P. Cooke (4) erkannte die Identität der Krystallformen dieses Vorkommnisses mit dem von Tavistock in Devonshire. Jene unterscheiden sich von diesen wesentlich nur durch das Auftreten von 0 P und dadurch, dafs sie in der Richtung der Brachydiagonalen prismatisch ausgebildet sind. Die Combination ist : $0P . P . 2\breve{P}\infty . \infty\breve{P}\infty$.

Apatit. Ueber das Vorkommen von Apatitkrystallen auf den Gängen von Przibram in Böhmen, welche von der Combination $0P . \infty P . {}^1/_2 P . \infty P2 . P$ und von der Zusammensetzung $3(CaO, PO_5) + CaFl$ sein sollen, hat R. W. Helmhacker (5) Mittheilungen gemacht.

Grüneisenstein. Diesterweg (6) hat A. eine grüne, B. eine rothe Varietät des Grüneisensteins und C. das daraus hervor-

(1) Compt. rend. LVII, 860, Anmerk. 1. — (2) Vgl. Jahresber. f. 1862, 764. — (3) Sill. Am. J. [2] XXXVI, 257; Jahrb. Min. 1864, 78; Chem. Centr. 1864, 255; J. pr. Chem. XCII, 868. — (4) Sill. Am. J. [2] XXXVI, 258. — (5) Lotos XIII, 40. — (6) Berg- u. hüttenm. Zeit. 1863, 257; Jahrb. Min. 1864, 76.

gehende gelbe Zersetzungsproduct vom Hollertzuge bei Siegen mit folgenden Ergebnissen analysirt :

	PO_5	Fe_2O_3	FeO	Mn_2O_3	HO	Summe
A.	27,71	62,02	0,25	—	10,90	100,88
B.	25,20	59,14	—	2,33	13,98	100,65
C.	6,25	80,03	—	—	14,06	100,34.

Er berechnet für die grüne Varietät die Formel : $2Fe_2O_3, PO_5 + 3HO$, für die rothe, nachdem der Mangangehalt als Pyrolusit in Abzug gebracht, die Formel $2Fe_2O_3, PO_5 + 4{,}5\ HO$, betrachtet das gelbe Zersetzungsproduct als $2Fe_2O_3, PO_5 + 9(Fe_2O_3, 2HO)$ und glaubt, dafs das von Schnabel (1) untersuchte Mineral desselben Fundortes ein anderes sei.

Auf dem Gute San Lorenzo de la Ligua, Provinz Aconcagua, Chili, finden sich in einem zersetzten Feldspathgestein Gänge, welche mit einem blafs türkisblauen Minerale ausgefüllt sind. Dieses ist mit dem Nagel ritzbar, giebt beim Erhitzen Wasser aus und wird gelblich-grau. Domeyko's (2) Analyse davon gab folgende Zusammensetzung : Verschiedene Phosphate.

CuO	FeO	Al_2O_3	PO_5	SiO_3	HO	Summe
6,3	3,3	46,3	17,7	7,6	18,8	100,0.

Ein als „*Westindisches Phosphat*" im Handel vorkommendes Zersetzungsproduct des Guanos, von weifser Farbe, enthält (neben Xanthin) nach Phipson (3) :

Wasser	Org. Subst. mit 0,46 pC. N	$3CaO, PO_5$	CaO, CO_2	CaO, SO_3	Sand	Summe
1,0	16,5	35,5	34,0	1,0	12,0	100,0.

Apfelgrüne, brachydiagonal vollkommen spaltbare Stücke einer auf Braunspath-, Speiskobalt-, Rothnickelkies- u. s. w. führenden Gängen der Sierra Cabrera in Spanien vorkommenden Nickelblüthe ergaben bei J. H. Ferber's (4) Analyse : Arseniate. Nickelblüthe.

(1) Jahresber. f. 1849, 774. — (2) Nach D. Forbes' Mittheilungen in Phil. Mag. [4] XXV, 112. — (3) Chem. Soc. J. [2] I, 74; Chem. Centr. 1863, 895; J. pr. Chem. XCI, 190. — (4) Berg- u. hüttenm. Zeit. 1863, 306; Jahrb. Min. 1864, 288.

	AsO_5	NiO	CoO	MgO	HO	Summe
1)	42,37	20,01	4,06	9,29	25,80	101,53
2)	—	20,18	4,19	—	—	—

entsprechend der Formel 3 RO, AsO_5 + 8 HO.

Kobalt- und Nickel-arseniat. D. Forbes (1) hat ein in faserig-krystallinischen, auf Trümern in einem halbzersetzten Grünstein (welcher die Juraschichten der Wüste Atacama durchbricht, etwa 20 Leguas östlich vom Hafen von Flamenco) vorkommendes Mineral von graulich-weifser Farbe, von Seiden- bis Harzglanz, der Härte = 2,5 und vom spec. Gew. = 3,086 analysirt und die Zusammensetzung :

AsO_5	NiO	CoO	HO	Summe
44,05	19,71	9,24	26,98	99,98.

gefunden, entsprechend der Formel 2 (NiO, CoO), AsO_5 + 8 HO.

Ein anderes, schwefelgelbes, in amorphen Krusten mit dem vorigen vorkommendes Arseniat ergab bei Desselben (2) Analyse :

AsO_5	NiO	CoO	CuO	Bi_2O_3	Summe
50,53	48,24	0,21	0,57	0,62	100,17

entsprechend der Formel : 3 NiO, AsO_5 und mit einem von Bergemann (3) untersuchten Minerale von Johanngeorgenstadt identisch.

Hedyphan. Grauweifser bis gelblicher, durchscheinender, stark fettig glänzender, im Bruche unebener Hedyphan von Långbanshytta, vom spec. Gew. = 5,46 und der Härte = 4 enthielt nach J. A. Michaelson's (4) Analyse :

Cl	PO_5	AsO_5	PbO	CaO
3,06	3,19	28,51	57,45	10,50.

Connellit. Kleine Krystalle des mit Liroconit und Chalkophyllit auf einigen Gruben (Huel Unity, Huel Damsel) Cornwalls

(1) Phil. Mag. [4] XXV, 103; Jahrb. Min. 1863, 587. — (2) Ebendas. 104. — (3) Vgl. Jahresber. f. 1858, 727. — (4) Aus Oefvers. af k. Vet. Acad. Förhandl. 1862, 505 ff. in J. pr. Chem. XC, 108.

vorkommenden Connellits (1) beschrieb N. St. Maskelyne (2). Dieser erkannte ebenfalls daran hexagonale Combinationen, welche sich auffassen lassen als $\infty P \, . \, P2$ und $\infty P \, . \, \infty P2 \, . \, P2 \, . \, mPn$, mit Winkeln von $P2 : P2 = 132^\circ 45'$, $mPn : mPn$ in den mittleren Polkanten $= 137^\circ 10'$ und den normalen Polkanten $= 163^\circ 33'$.

Chloride. Steinsalz.

Steinsalz von Dieuze, wie es zerstofsen in den Handel gebracht wird, enthielt nach der Analyse von Scheurer-Kestner (3):

NaCl	$CaOSO_3$	$CaOCO_2$	Unlösliches	HO (hygrosc.)	Summe
93,12	2,73	0,62	2,09	1,46	100,02.

Das Unlösliche bestand wesentlich aus Thon.

Krug von Nidda (4) theilt mit, dafs in den oberen Lagen des Stafsfurter Steinsalzlagers, da, wo Magnesiasalze vorwalten, das Steinsalz in diesen als octaëdrische Individuen eingewachsen sei.

Sylvin. (Chlorkalium.)

H. Girard (5) schlägt für das in den Abraumsalzen des Steinsalzlagers von Stafsfurt vorkommende Chlorkalium (6) den Namen Hövelit (7) vor.

Fluoride. Flufsspath.

Fr. Hessenberg (8) beschreibt eine gröfsere Anzahl von Combinationen des Flufsspathes von Kongsberg aus der Krantz'schen Sammlung und beobachtete an grofsen, wasserhellen und spiegelnden Krystallen: $\infty O \infty$, $\infty O \, . \, 3O3 \, . \, {}^{11}/_{3}O\,{}^{11}/_{5}$ das neue Hexakisoctaëder ${}^{10}/_{3}O\,{}^{5}/_{2}$ und ein mOm mit $m > 3$. Für das neue Hexakisoctaëder ist der Winkel der längsten Kanten $= 172^\circ 44' 52''$, der mittleren $= 148^\circ 52' 14''$, der kürzesten $= 135^\circ 23' 52''$. Das an diesen Krystallen vorkommende Gesetz der Zwillingsbildung drückt Hessenberg folgendermafsen aus: „Es sind Zwillinge,

(1) Vgl. Dana, Syst. of Min., 4. Aufl., p. 375 aus Proc. Brit. Assoc. von 1847. — (2) Phil. Mag. [4] XXV, 39. — (3) Rép. chim. appliquée V, 108. — (4) Zeitschr. d. deutsch. geol. Gesellsch. XV, 241; Jahrb. Min. 1864, 80. — (5) Jahrb. Min. 1863, 568. — (6) Vgl. Jahresber. f. 1862, 766. — (7) Nach dem Berghauptmann Hoevel. — (8) Min. Notizen in Abhandl. d. Senckenberg. naturforsch. Gesellsch. zu Frankfurt a. M. IV, Separatabdruck V, 1; im Ausz. Jahrb. Min. 1863, 464.

deren Umdrehungsaxe die Normale auf einer Octaëderfläche, deren Zusammensetzungsebene aber diejenige Dodecaëderfläche ist, welche auf jener Octaëderfläche normal steht." — Ferner fand Hessenberg an dunkel-violetten Krystallen desselben Fundorts die Combination $\infty O \infty . {}^{11}/_{3} O\, {}^{11}/_{5}$ im Gleichgewicht. Auf Grund ihrer Aehnlichkeit mit gewissen Krystallen derselben Substanz von Zinnwald, Schlackenwald und Altenberg constatirte Hessenberg die Form ${}^{11}/_{3} O\, {}^{11}/_{5}$, die man bisher für 4O2 hielt, auch für diese, während das Hexakisoctaëder an Krystallen aus dem Schwarzwälder Münsterthal sich als 4O2 *(1)* erwies.

(Antozonit.) Schönbein (2) entwickelt Seine Ansichten über die Natur der Farbstoffe im Flufsspathe, besonders im Antozonit (3). Erinnernd an das Verhalten des neutralen Sauerstoffs gegen gewisse organische Verbindungen (Terpentinöl, Pyrogallussäure), auch gegen Phosphor, ist Er der Meinung, dafs *organische Substanz*, welche in Flufsspath absetzenden Gewässern aufgelöst war, oxydirt wurde, wobei, analog den Oxydationsproducten des Anilins, durch das entstehende Ozon verschiedene Pigmente gebildet wurden, während das gleichzeitig auftretende Aequivalent Antozon sich mit Wasser zu Wasserstoffsuperoxyd verband und in den Antozoniten mit eingeschlossen wurde. Durch irgend eine nicht gekannte Ursache habe sich später das Antozon vom Wasserstoffsuperoxyd getrennt und sei

(1) Hessenberg corrigirt (Min. Notizen in Abhandl. der Senckenberg. naturforsch. Gesellsch. zu Frankfurt a. M. IV, Separatabdruck V, 1, Anmerk.) die Angabe Levy's, dafs am Kongsberger Flufsspath in Combination mit $\infty O \infty . \infty O . 3O3 . 2O$ das Hexakisoctaëder $4O\, {}^{16}/_{7}$ vorkäme, dahin, dafs dieses Hexakisoctaëder wahrscheinlich = 4O2 sei, weil jenes nicht auf den Kanten zwischen 3O3 und ∞O liege (vgl. Quenstedt, Mineralogie, 380; Dufrénoy II, 374). — (2) J. pr. Chem. LXXXIX, 7; Verhandl. d. naturforsch. Gesellsch. in Basel III, 406; Jahrb. Min. 1863, 716; Bull. soc. chim. V, 547. — (3) Vgl. Jahresber. f. 1861, 1034.

in den tiefvioletten Varietäten von Wölsendorf frei vorhanden.

Ueber die geognostischen Verhältnisse, unter welchen der tief violette antozonhaltige Flufsspath im Wölsenberge bei Wölsendorf in der Oberpfalz vorkommt, hat Gümbel (1) Mittheilungen gemacht.

A. Knop (2) erkannte in krusten- und reifartig auf grönländischem Kryolith auftretenden Krystallen ein neues Mineral, welches Er „Pachnolith" (von πάχνη, Reif) nennt. Pachnolith. Diese serscheint entweder in grofsen rechtwinkelig parallelepipedischen Gestalten auf der Oberfläche von Absonderungen, oder in kleinen, stark glänzenden, farblosen und durchsichtigen Krystallen, welche durch Fortführung des Kryoliths entstandene zellige Hohlräume, meist in Parallelgruppen besetzen. Der Pachnolith wird leicht von Schwefelsäure unter Entwickelung von Fluorwasserstoff aufgeschlossen. Rasch erhitzt, entwickelt er mit Geräusch saure Dämpfe und weifse Nebel, die sich als Sublimat an den Wänden der Glasröhre ansetzen und dann nicht mehr verflüchtigt werden können; der Rückstand schmilzt leicht zum stark durchscheinenden Email. Das Sublimat löst sich nicht im Wasser, wohl aber in Salzsäure und die Lösung reagirt auf Thonerde. Langsam erhitzt entwickelt das Mineral neutral reagirende Wasserdämpfe. Gleichzeitig und unabhängig von Knop's Untersuchungen hat G. vom Rath (3) dasselbe Mineral zum Gegenstand von Forschungen gemacht, welche bezüglich der direct gefundenen Resultate gut mit denen des Ersteren übereinstimmen. Der Pachnolith ergab :

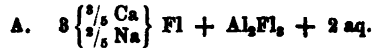
(1) Sitzungsber. d. k. bayr. Acad. d. Wissensch. 1863, I, 301; Jahrb. Min. 1863, 718. — (2) Ann. Ch. Pharm. CXXVII, 61; Jahrb. Min. 1863, 829; Chem. Centr. 1864, 110; Bull. soc. chim. VI, 139. — (3) Verhandl. d. naturhist. Vereins d. preufs. Rheinl. u. Westphalens XX, Sitzungsber. 140 u. 144; Jahrb. Min. 1863, 830; Pogg. Ann. CXIX, 261, Anmerk.

Pachnolith.

	A. Nach vom Rath		B. Nach Knop	
	a) Mittel der Analysen (1)	b) nach der Formel B. berechnet	a) Mittel der Analysen	b) nach der Formel A. berechnet
Al	13,20	6,64	13,14	12,29
Al_2O_3	—	12,48	—	—
Na	12,06	11,17	12,16	12,38
Ca	18,05	19,43	17,25	16,14
HO	9,36	8,75	9,60	8,07
Fl	—	41,58	50,79 *)	51,12
Summe		100,00	102,94	100,00.

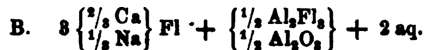
*) Nach Wöhler's Methode aus dem Gewichtsverlust von aus einem Kohlensäureapparate entweichendem Fluorsilicium bestimmt.

Vom Rath behauptet, daſs die von Knop aufgestellte Formel :



$$A. \quad 3\left\{{}^{3}/_{5}\,Ca \atop {}^{2}/_{5}\,Na\right\} Fl + Al_2Fl_3 + 2\,aq.$$

die wahre Zusammensetzung des Pachnoliths nicht ausdrücke, sondern daſs Seine Formel (in welcher die Hälfte des Aluminiumgehalts als hypothetisch vorhandene Thonerde hineingerechnet worden) :



$$B. \quad 3\left\{{}^{2}/_{3}\,Ca \atop {}^{1}/_{3}\,Na\right\} Fl + \left\{{}^{1}/_{2}\,Al_2Fl_3 \atop {}^{1}/_{2}\,Al_2O_3\right\} + 2\,aq.$$

der Wahrheit mehr zu entsprechen scheine. (?)

Die kleinen Krystalle des Pachnoliths sind *rhombische* Combinationen von $\infty P . P . 0P$ und (nach vom Rath) auch $^{3}/_{2}P$, mit Neigungen von

	nach vom Rath (1)	nach Knop
$\infty P : \infty P$	81°28′	81°24′
P*) : ∞P	156°0′	154°10′
P : P makrodiagonale Endkante .	92°28′	93°58′
„ „ brachydiagonale Endkante .	106°49′	108°8′
„ „ Mittelkante	132°0′	128°20′
$^{3}/_{2}P : {}^{3}/_{2}P$ makrodiagonale Endkante	86°50′	—
„ „ brachydiagonale Endkante	102°33′	—
„ „ Mittelkante . . .	147°0′	—

*) Die Neigungen der Pyramidenflächen waren wegen Streifung schwierig zu messen.

(1) Briefliche Mittheilung von vom Rath an A. Knop vom 29. Juni 1868.

Beiträge zur Geschichte der Chemie und Geologie des Bitumens und der bituminösen Schiefer giebt T. Sterry Hunt (1). Organoïde.

A. H. Church (2) theilt mit, dafs im Tasmanian Court der Londoner internationalen Ausstellung ein Mineral unter dem Namen „Dysodil von den Ufern des Flusses Mersey, Nordseite von Tasmania" ausgestellt gewesen sei, welches das Aussehen eines graubraunen Schiefers gehabt, leicht und mit widerlichem Geruche brennbar gewesen sei und bei der Analyse Kohlenstoff und Wasserstoff 36,51, Wasser (Verlust bei 200°) 2,30 und Asche (vorzüglich Thonerdesilicat, Eisen, Kalkerde, Natron u. s. w.) 61,19 ergeben habe. Unter der Loupe erscheint der brennbare Kohlenwasserstoff (in welchem H : O = 1 : 2) in Gestalt flacher Ellipsoide von braungelber Farbe in dem Schiefer zerstreut, ist in Aether, Alkohol und Benzol unlöslich und bedarf zum Schmelzen einer hohen Temperatur. Dysodil.

Wie Derselbe (3) mittheilt, befand sich unter dem Namen Albertit im New-Brunswick Court der Londoner Industrieausstellung eine schwarze, glänzende Substanz, welche von Hilsborough, Albert County, N. B., stammte und einer vorzüglichen Cannelkohle ähnlich war. Erhitzt schmilzt sie theilweise, giebt eine grofse Menge brennbares Gas ab und hinterläfst eine leichte voluminöse Kohle, von welcher 1,55 Grm. 0,001 Grm. Asche hinterliefsen. Bei trockener Destillation liefert der Albertit nur bei höherer Temperatur flüchtige Oele, die ohne unangenehmen Geruch sind und auf Lampen mit weifsem Lichte brennen. Albertit.

Unter dem Namen Bathvillit beschreibt C. Greville Williams (4) ein in den Kohlenschichten der Gegend Bathvillit.

(1) Sill. Am. J. [2] XXXV, 157; Jahrb. Min. 1863, 851. — (2) J. pr. Chem. XC, 309 aus Chem. News VI, 182. — (3) J. pr. Chem. XC, 310 aus Chem. News VI, 182. — (4) Chem. News VII, 133; J. pr. Chem. XCII, 318.

von Bathville (angrenzend an den Torbanehilldistrict) brockenweise vorkommendes braunes und brüchiges Organoïd von 1,010 spec. Gew. Beim Erhitzen schmilzt es nicht, giebt auch an Benzol nichts ab. Mäfsig verdünnte Salpetersäure hat keine Einwirkung darauf, aber concentrirte Schwefelsäure verkohlt es in der Wärme vollständig. Im Platintiegel erhitzt erzeugt es Fettgeruch, wobei die Gase mit rufsender Flamme brennen und eine rein weifse Asche hinterbleibt. Die Analyse ergab :

C	H	N, O, S u. s. w.	Asche	Summe
58,89	8,56	7,23	25,32	100,00

oder auf aschenfreie Substanz berechnet C 78,86, H 11,46. Die Differenz von 100 als Sauerstoff betrachtet, entspricht die Zusammensetzung der Formel : $C_{30}H_{50}O_{3}$.

Kohlen. Ueber das Verhältnifs des Brennwerthes der fossilen Kohlen zu ihrem geologischen Alter hat K. v. Hauer (1) Untersuchungen angestellt.

Anhang: Unbestimmte Mineralien. Beustit. Breithaupt (2) bezeichnet ein von Ihm für neu gehaltenes, vom Berge Sforzella bei Predazzo stammendes, lebhaft glänzendes und Kalkerde, Kali und Natron enthaltendes Mineral vom spec. Gew. = 2,18 mit dem Namen Beustit.

Pseudomorphosen und Aehnliches. Allgemeines. Wie wenig uns die Geologie über die Summe der, die anorganische Substanz unseres Planeten beherrschenden Bedingungen, deren Qualität und Quantität, in exacter Form Aufschlufs geben kann; eben so wenig ist bis jetzt die Chemie befähigt, uns den vorhandenen chemischen und mineralogischen Bestand der Erdrinde als nothwendig *geworden* zu erklären. Die chemischen Reactionen verschiedener Körper aufeinander sind unter gewöhnlichen Verhältnissen durch kein sinnlich wahrnehmbares Merkmal an den aus jenen Reactionen hervorgegangenen neuen

(1) Jahrb. d. k. k. geol. Reichsanstalt XIII, 299 in Jahrb. Min. 1863, 727. — (2) Berg- u. hüttenm. Zeit. 1863, 74.

Körpern ausgedrückt, so dafs von einem „Uebergange einer Verbindung in eine andere“ chemisch keine Rede sein kann. Verhältnifsmäfsig selten werden in der Natur Erscheinungen angetroffen, welche uns zu der Ueberzeugung berechtigen, dafs irgend eine chemische Verbindung oder auch ein Gemenge verschiedener derselben, aus einer anderen, an der Erhaltung der Krystallform erkennbaren, durch chemische Reactionen hervorgegangen ist. Deswegen aber ist auch das Vorkommen von Pseudomorphosen für die Geologie von hervorragender und anerkannter Wichtigkeit, wenngleich mit der Kenntnifs der Zusammensetzung des ursprünglich vorhanden gewesenen Minerals und der des neu aus diesem entstandenen nur eine summarische, durch ein einfaches Subtractionsexempel erregte Vorstellung von den wirksam gewesenen chemischen Vorgängen gegeben zu werden pflegt. Auf Grund der besonders durch das Erscheinen des „Lehrbuchs der chemischen und physikalischen Geologie“ von G. Bischof (1847—1855, von welchem wir in diesem Jahre den ersten Band der zweiten, wesentlich umgearbeiteten Auflage begrüfsen) erst allgemeiner, früher aber auch schon von Anderen, namentlich von R. Blum in Seinen „Pseudomorphosen des Mineralreichs, Stuttgart 1843, gewürdigten Erkenntnifs von der Bedeutung der Pseudomorphosen für die Geologie, haben sich auch mit wachsender Zeit mehr Forscher mit dem Studium dieser Gebilde beschäftigt. Im Jahre 1847 erschien in Folge dessen ein erster, 1852 ein zweiter und in dem Jahre 1863 ein dritter Nachtrag zu dem Werke Blum's, aus welchem letzteren hier nur einige allgemeine Andeutungen gegeben werden können, da ein Auszug des darin enthaltenen Neuen die Grenzen dieses Berichtes überschreiten würde. Wie im letzten Decennium das Studium der Pseudomorphosen weniger an Tiefe, desto mehr aber an Breite gewonnen hat, so hat sich der Begriff von Pseudomorphose ins Unbestimmte ausgedehnt. Einerseits wird dieser Begriff sehr eng gefafst,

Allgemeines. indem er nur auf solche Gebilde Anwendung findet, „bei denen sich eine ursprüngliche Substanz *chemisch* verändert hat;“ andererseits aber so weit, dafs die Grenzen zwischen Pseudomorphosen und ursprünglichen Mineralien niedergerissen zu werden drohen. Letzteres z. B. da, wo Einschlüsse von gleichzeitig gebildeten Mineralien als aus einander hervorgegangen dargestellt werden, oder auch da, wo selbst nicht einmal zusammenhängende Ueberzüge von Krystallen auf einem unversehrten Individuum eines anderen Körpers als Umhüllungspseudomorphosen beschrieben werden. — Mag man nun aber auch den Begriff von Pseudomorphose in irgend welchem Umfange definiren, so ist es nach der dermaligen mangelhaften Kenntnifs über die wirklichen Bildungsvorgänge der Pseudomorphosen, wie auch über die Principien, nach denen über die Echtheit concreter Fälle zu entscheiden ist, oft schwierig, wenn nicht unmöglich, Beweise für die pseudomorphe Natur mancher Vorkommnisse beizubringen. Deswegen rügt es Blum (3. Nachtr. S. 2) mit Recht, dafs nicht selten in der Literatur manche Bildungen als Pseudomorphosen aufgeführt werden, ohne dafs dem wissenschaftlichen Publikum, wenn auch nur durch eine genaue Beschreibung ihrer äufseren Eigenschaften, eine Bürgschaft für deren Echtheit geleistet würde. Im dem Mangel an tieferer chemischer und physikalischer Einsicht in die Bildungsvorgänge der Pseudomorphosen darf wohl das Scheitern jeglicher versuchten Classification dieser Gebilde zu suchen sein; als wichtiger Fortschritt auf dem Gebiete der Entwickelungsgeschichte derselben mufs jedoch das in der neuesten Zeit mehr hervortretende Bestreben aufgefafst werden, die aus genauer Naturbeobachtung gewonnenen Einsichten experimentell zu bewahrheiten.

Eine gröfsere Zahl von Krystallen verschiedener Mineralspecies, die von anderen Mineralien bedeckt sind,

beschreibt Breithaupt (1) als Umhüllungspseudomorphosen.

Magnetkieskrystalle von der Combination ∞ P . 0 P, vom Sauberge bei Ehrenfriedersdorf in Sachsen stammend, sind nach Breithaupt's (2) Mittheilungen in Brauneisenstein umgewandelt. Pseudomorphosen nach Sulfuriden. Brauneisenstein nach Magnetkies.

Breithaupt (3) beschreibt in Tenorit umgewandelte hexaëdrische Rothkupfererzkrystalle aus den Kupfergruben des Lake Superior. Pseudomorphosen nach Oxyden. Tenorit nach Rothkupfererz.

In den Goldseifen des Kaufmanns Bakakin (Gegend des Flusses Sanarka) haben sich neuerlich, wie Kokscharow (4) mittheilt, mit Euklas Pseudomorphosen von Rutil nach Anatas gefunden. Die Krystalle sind von röthlichbrauner Farbe und stellen quadratische, dem regulären Octaëder genäherte Pyramiden (5) dar, innerhalb welcher die Rutilnadeln nach verschiedenen Richtungen gelagert sind. Rutil nach Anatas.

G. Tschermak (6) beschreibt, wie auch Blum (7), eine Pseudomorphose von Chlorit (Helminth) nach Quarz. Bei den bekannnten Quarzkrystallen aus dem Pfitschthale in Tyrol, welche theils auf Albit, theils auf Chlorit aufsitzen und mit Chlorit übermengt sind, ist theilweise Quarzsubstanz fortgeführt worden, während der Chlorit als ein brüchiges Aggregat die Quarzformen erhalten hat. Tschermak hält diese Bildungen für Umwandlungspseudomorphosen, welche durch doppelte Zersetzung, „nicht aber, wie Manche glauben, durch bloſse Addition Chlorit (Helminth) nach Quarz.

(1) Berg- u. hüttenm. Zeit. 1863, 105 ff., 117 ff. — (2) Ebendas. 117. — (3) Ebendas. 105. — (4) N. Petersb. Acad. Bull. VI, 414. — (5) Kokscharow knüpft daran die Bemerkung, daſs diese Pseudomorphosen von denjenigen, welche mit den brasilianischen Diamanten vorkommen und als characteristische Begleiter derselben den Namen Captivos (Sklaven) führen, nicht zu unterscheiden seien und daſs demnach auch an der Sanarka Diamanten erwartet werden dürften. — (6) Wien. Acad. Ber. XLVII (2. Abth.), 449. — (7) Dritter Nachtrag z. d. Pseudomorph. des Mineralreichs 282.

der Bestandtheile" entstanden seien. Warum? fügt Er nicht hinzu.

Pseudomorphosen nach Silicaten mit Basen R_2O_3. Disthen nach Andalusit.

G. Tschermak (1) beschreibt 2 bis 3 Zoll lange Säulen des Disthens, welche in der Richtung der längeren Diagonale von Andalusitprismen angeordnet sind.

Pseudomorphosen nach Silicaten mit Basen RO. Pseudomorphosen nach Olivin.

Blum (2) beschreibt Pseudomorphosen nach Olivin, welche in einem serpentinartigen Grünstein (?) in der Gegend von Hotzendorf bei Neutitschein in Mähren gefunden worden sind. Die Pseudomorphosen haben ein ähnliches Aussehen wie die Gesteinsmasse, worin sie sich finden, sind grünlichgrau in der grünen, und braun in der braunen Gesteinsvarietät. Die Analyse von Carius ergab für die Zusammensetzung der veränderten Krystalle folgende Zusammensetzung :

SiO_3	Al_2O_3	Fe_2O_3	CaO	MgO	KO	NaO	CO_2	Summe
22,68	2,31	7,24	35,89	9,68	0,92	1,39	20,26	100,27.

Veränderte Olivinkrystalle aus dem Basalt von Ihringen am Kaiserstuhl im Breisgau analysirte auch Lewinstein (3) auf Blum's Veranlassung. Die Analyse ergab :

SiO_3	Al_2O_3	FeO	CaO	MgO	KO	NaO	HO	X *)	Summe
42,23	8,46	14,39	0,91	3,22	1,56	1,18	27,55	22,58	100,00.

*) Unlöslicher Rückstand.

Talkähnliches Mineral nach Pyroxen.

Ein talkähnliches Mineral von grünlich-schwarzer, an der Luft leberbrauner Farbe, dichtem, unebenem bis feinsplitterigem Bruche, von der Härte = 2 und dem spec. Gew. = 2,860–2,881, bildet nach Breithaupt (4) auf einem Fallbande zu Snarum in Norwegen Pseudomorphosen nach Pyroxen.

Quarz nach Apophyllit.

Tschermak (5) beschreibt auch Pseudomorphosen von Quarz nach Apophyllit, welche sich in Hohlräumen des Augitporphyrs im Fassathale finden.

(1) Wien. Acad. Ber. XLVII (2. Abth.), 451. — (2) Aus Blum's drittem Nachtrag zu den „Pseudomorph. d. Mineralreichs" 281 in Jahrb. Min. 1863, 832. — (3) Aus Blum's drittem Nachtrag zu den „Pseudomorph. d. Mineralreichs" 283. — (4) Berg- u. hüttenm. Zeit. 1863, 119. — (5) Wien. Acad. Ber. XLVII (2. Abth.), 455.

Kohlens. Kalk nach Apophyllit.

A. Knop (1) bestätigt die pseudomorphe Natur des sogenannten Albins und hält ihn für einen Apophyllit, welcher von Innen nach Aufsen in kohlens. Kalk umgewandelt worden ist.

Pseudomorphosen nach Silicaten mit Basen $RO + R_2O_3$. Quarz nach Orthoklas.

G. Tschermak (2) bemerkte an einem derben Stücke Rosenquarz von Rabenstein bei Zwiesel, dafs es von Sprüngen durchzogen sei, die sich nach drei Richtungen (von denen zwei rechtwinkelig zu einander, während die dritte schiefwinkelig zu beiden) schneiden. Da die Winkel, unter denen diese Absonderungsflächen sich treffen, entfernt an diejenigen erinnern, unter welchen die beiden Hauptspaltungsflächen beim Orthoklase von der deutlicheren prismatischen Spaltungsfläche geschnitten werden, so steht Tschermak nicht an, das Ganze für eine Pseudomorphose von Quarz nach Orthoklas zu erklären.

Epidot nach Oligoklas.

A. Knop (3) theilt, anschliefsend an Blum's (4) Beobachtungen über Umwandlung der verschiedenen Feldspathe in Epidot, die Seinigen über dieselbe Umwandlung des Oligoklases, welcher im Chloritschiefer von Harthau bei Chemnitz in Sachsen eingesprengt vorkommt, mit.

Spreustein.

Gegen die von Saemann und Pisani (5) geäufserte, zuerst von Blum (6) erhobene Ansicht, dafs der Spreustein eine Pseudomorphose von Natrolith nach Nephelin sei, nach Dauber's (7) Messungen aber eine Pseudomorphose nach Feldspath, während nach Blum (8) Pseudomorphosen von Natrolith sowohl nach Nephelin als nach Feldspath im Zirkonsyenite Norwegens vorkommen, versucht Th. Scheerer (9) nochmals die von Ihm früher (10) dargelegten Hypothesen über die Natur des Spreusteins zur Geltung zu bringen.

(1) Aus Blum's drittem Nachtrag zu den „Pseudomorph. d. Mineralreichs" 41 in Jahrb. Min. 1863, 835. — (2) Wien. Acad. Ber. XLVII (2. Abth.), 451. — (3) Jahrb. Min. 1863, 808. — (4) Vgl. Jahresber. f. 1862, 771. — (5) Ebendas. 752, Anmerk. 3. — (6) Ebendas. 1852, 901. — (7) Ebendas. 1854, 873. — (8) Ebendas. 1858, 742. — (9) Pogg. Ann. CXIX, 145. — (10) Jahresber. f. 1858, 861.

Albit und Epidot nach Wernerit.

G. Tschermak (1) beschreibt die Pseudomorphosen von Albit und Epidot nach Wernerit von Arendal. Tschermak übersieht bereits vom chemischen Standpunkte aus den Vorgang der Epidotbildung nach den Arbeiten von Blum und Volger, geht aber nicht darauf ein, weil Er chemische Anschauungen auseinandersetzen müfste, welche Vielen minder geläufig seien.

Stilpnosiderit nach Glimmer.

Derselbe (2) beschreibt auch ein unter dem Namen „Pinit aus dem Dauphiné" in der van der Nüll'schen Sammlung vorgefundenes Gemenge von Eisenoxydhydrat mit einer glimmerartigen Substanz, welches von Stilpnosiderit überzogen und durchdrungen ist, als Pseudomorphose nach Glimmer. Auch scheint Er zu glauben, dafs das Auftreten von Eisenocher zwischen Glimmerblättchen eine beginnende Pseudomorphose anzeige.

Kalkspath nach Analcim.

Tschermak (3) glaubt ferner von einem Gemenge von Kalkspath, Eisenoxyd und einer zeolithischen Substanz, welches von der Form des Analcims ($\infty O \infty . 2O2$) das erste Glied einer Gangausfüllung bei Itschina unweit Neutitschein in Mähren bildet und welches nach einer Analyse von Madelung besteht aus :

SiO_3	Al_2O_3	Fe_2O_3	MgO	CaO	CO_2	HO	Summe
32,3	14,7	7,0	4,6	15,3	12,3	11,8	98,0

welche Zusammensetzung sich durch verdünnte Salzsäure zerlegen läfst A. in Unlösliches und B. in Lösliches :

	CO_2	SiO_3	Al_2O_3	Fe_2O_3	CaO	MgO
A.	12,3	—	5,7	7,0	15,3	2,9
B.	—	32,3	9,0	—	Spur	1,7

dafs es eine Pseudomorphose nach Analcim sei.

Pseudomorphosen nach Sulfaten. Schaumkalk.

E. E. Schmid (4) hält nach mikroscopischen Beobachtungen und qualitativ chemischen Untersuchungen eine weifse, blätterig-faserige, seidenglänzende Einlagerung im weichen Mergel des mittleren Muschelkalkes südöstlich von

(1) Wien. Acad. Ber. XLVII (2. Abth.), 449. — (2) Ebendas. 446. — (3) Ebendas. 453. — (4) Pogg. Ann. CXIX, 324.

Lengefeld in Thüringen für ein in kohlensauren Kalk umgewandeltes Gypslager.

Nach Breithaupt's (1) Mittheilungen finden sich auf kupfererzführenden Lagern im Kalkstein der Kargalinskischen Steppe (Gouv. Orenburg) Gypskrystalle, die theilweise in Malachit umgewandelt sind. Malachit nach Gyps.

Arragonitkrystalle von Kolosoruk bei Bilin in Böhmen sind nach Breithaupt's (2) Beobachtungen in ein Aggregat von Dolomit (Tharandit) umgewandelt. Pseudomorphosen nach Carbonaten. Dolomit nach Arragonit.

Nach G. Tschermak (3) sind die grünen und schwärzlich-grünen Triphylin-Pseudomorphosen von Rabenstein bei Bodenmais in Bayern wesentlich von *Grüneisenstein* gebildet, die dunkelbraunen und bläulichschwarzen dagegen besitzen aufser diesem noch einen mehr oder weniger grofsen Gehalt an Manganoxyden, welche die dunkle Farbe bedingen. Ausgezeichnet durch den hohen Mangangehalt sind der Heterosit und die Triphylinpseudomorphosen von Norwich in Massachussets. Pseudomorphosen nach Phosphaten. Grüneisenerz nach Triphylin.

Ueber das Vorkommen von Markasit als Vererzungsmittel von *Stigmaria ficoides* aus der Steinkohlenformation von Malowka, Gouv. Tula, Rufsland, hat Göppert (4) Mittheilungen gemacht. Versteinerungsmittel.

(1) Berg- u. hüttenm. Zeit. 1863, 118. — (2) Ebendas. — (3) Wien. Acad. Ber. XLVII (2. Abth.), 449. — (4) Vierzigster Jahresber. d. Schles. Gesellsch. f. vaterl. Cultur 37; Jahrb. Min. 1864, 75.

Chemische Geologie.

Allgemeines.

D. Brewster (1), Seine älteren und neueren Untersuchungen über die von Krystallen (Topas, Diamant, Beryll u. s. w.) eingeschlossenen, durch geringere Temperaturerhöhungen mehr und weniger expansibelen Flüssigkeiten, welche auf die Wände der einschliefsenden Höhlungen einen im polarisirten Lichte nachweisbaren Druck ausüben, in Erinnerung bringend, sucht die Meinung von dem pyrogenen Ursprung jener Mineralien und der Gesteine, worin sie vorkommen, zu unterstützen.

Magnetismus von Bergen.

Reich (2) macht Mittheilungen über den Magnetismus des aus Magneteisenstein führenden Serpentin bestehenden Heidberges bei Zell im Fichtelgebirge.

Eindrücke in Geröllen.

Auch H. C. Sorby (3) hat die schon häufig (4) besprochene Erscheinung von Eindrücken in Geröllen zum Gegenstand eingehender Untersuchungen gemacht. Er beobachtete an zu mikroscopischen Untersuchungen geeigneten Dünnschliffen von derartigen Geröllen aus Nagelflue

(1) Instit. 1863, 206 aus Transact. of Edinb. royal society XXIII, part 1; Phil. Mag. [4] XXV, 174. — (2) Berg- u. hüttenm. Zeit. 1863, 86; Jahrb. Min. 1864, 91. — (3) Jahrb. Min. 1863, 801. — (4) Vgl. Jahresber. f. 1850, 784; f. 1853, 882; f. 1854, 888; f. 1855, 992; f. 1857, 704; f. 1859, 827; f. 1861, 1044.

von St. Gallen, dafs die, die Schichtung des Kalksteins anzeigenden Parallelstreifen durch die Eindrücke anderer Gerölle keine Aenderung ihrer Lage erfahren haben, dafs ferner bisweilen von den Eindrücken aus das Gestein zerklüftet erscheint und dafs die Oberfläche des Geröllabdruckes mit einer Schicht desselben bituminösen Körpers ausgekleidet ist, welchen man durch Auflösen des Kalksteins in verdünnter Salzsäure als schwarzen Rückstand erhält. Sorby schliefst daraus, dafs von einem früheren Zustande der Plasticität der Gerölle mit Eindrücken keine Rede sein könne, sondern dafs diese Erscheinung sich durch Annahme von Umsetzung mechanischer Kraft in chemische Thätigkeit erklären lasse. Dafs nur *gewisse* Gerölle Eindrücke erhalten, führt Er auf Structurverschiedenheiten dieser zurück.

Wie früher H. C. Sorby (1), so hat auch jetzt F. Zirkel (2) ähnliche mikroscopische Untersuchungen an Feinschliffen verschiedener Gesteine, namentlich des Granits angestellt, um aus Einschlüssen von Flüssigkeiten, Luftblasen und Krystallen in den Gesteinselementen zur Aufklärung der Structur und Entstehungsweise derselben Beiträge zu liefern. Structur der Gesteine.

Ueber das Vorkommen von Mineralien in fossilen Brennstoffen hat sich H. Loretz (3) ausgesprochen. Zusammenvorkommen von Mineralien.

Ueber die Entstehungsfolge von Mineralien, welche in den Graniten von San Domingo in der Provinz Rio Janeiro, von Campo St. Anna in derselben Provinz, aus den Mourne mountains in der Grafschaft Down in Irland und im Dép. de l'Hérault vorkommen, hat G. Tschermak (4) Seine Ansichten geäufsert.

(1) Vgl. Jahresber. f. 1861, 1046; f. 1858, 674. — (2) Pogg. Ann. CXIX, 288; Zusatz S. 644; Jahrb. d. k. k. geol. Reichsanstalt XIII, Sitzungsber. 8; Jahrb. Min. 1863, 615. — (3) Jahrb. Min. 1863, 654. — (4) Wien. Acad. Ber. XLVII (2. Abth.), 207; Jahrb. Min. 1863, 590.

Derselbe (1) theilt auch Beobachtungen über Einschlüsse von Serpentin in Feldspathkrystallen des Diabasporphyrs aus dem Rappodethal (?) im Harz, so wie über solche von Schwefelkies im Augit des Basaltes von Egregy im Petvárer-Gebirge bei Fünfkirchen und über solche von Kalkspath in Delessitkugeln des Zwickauer Melaphyrs mit.

Bildung von Mandelsteinen und Hohlräumen in Gesteinen.

G. Tschermak (2) hat ferner Beobachtungen über verschiedenartige Bildungen von Mandelsteinen angestellt und Seine Ansichten über deren Bildung ausgesprochen, wie H. Heymann (3) über die Bildung von Blasenräumen in verschiedenen Gesteinen.

Metamorphismus und Aehnliches.

Seine Ideen über den chemischen und mineralogischen Zusammenhang metamorphischer Gesteine hat T. Sterry Hunt (4) dargelegt.

Ueber Umwandlungen von Dolomit in Topfstein in der Nähe eines Amphibolittrappes auf der südwestlichen Seite des Raasdals-Fjelds, in der Nähe der Poststation Laurgaard in Gudbrandsdalen (mittl. Norwegen) hat sich Gurlt (5) ausgesprochen.

Ueber die Bedeutung des kohlensauren Kalkes für die Bildung fester Gesteine aus lockeren, sandigen Gesteinstrümmern, so wie über noch fortdauernde, durch kalkhaltige Gewässer eingeleitete geologische Vorgänge hat A. H. Church (6) Seine Beobachtungen mitgetheilt.

Ottmar Hahn (7) hat in Will's Laboratorium die in der Lindener Mark bei Gießen auftretenden devonischen Gesteine, besonders die Kalksteine und deren Umwandlungs-

(1) Wien. Acad. Ber. XLVI (2. Abth.) 498. — (2) Ebendas. XLVII, (2. Abth.), 102; Phil. Mag. [4] XXV, 491; Jahrb. Min. 1863, 846. — (3) Verhandl. d. naturhist. Vereins d. preuß. Rheinl. und Westphalens XX, Sitzungsber. 107; Jahrb. Min. 1864, 88. — (4) Sill. Am. J. [2] XXXVI, 214. — (5) Verhandl. d. naturhist. Vereins d. preuß. Rheinl. u. Westphalens XX, Sitzungsber. 126; Jahrb. Min. 1864, 79. — (6) Chem. Soc. J. [2] I, 30. — (7) Zeitschr. d. deutsch. geol. Gesellsch. XV, 249.

producte, so wie die Abhängigkeit des Auftretens gewisser Thone, der Mangan- und Eisenerze von der Gegenwart des Kalksteins einer chemisch-geologischen Untersuchung unterworfen. Die sehr dichten hell-grau-blauen Kalksteine (A.) widerstehen den Einwirkungen der Atmosphärilien. Wo jene jedoch poröser werden, bemerkt man feine Röhren, von denen aus die Dolomitbildung innerhalb des Kalksteins radial fortschreitet und endlich ganze Lagen des letzteren in krystallinisch-körnigen Dolomit (B.) umwandelt. Dieser Dolomit ist von hell gelbbrauner bis tief dunkelbrauner Farbe von beigemengten höheren Oxyden des Eisens und Mangans. Auf der Oberfläche der Gesteine ist nach den Dichtigkeitsgraden der Kalksteine das Relief des Dolomits unregelmäfsig und stark gegliedert und hier der Dolomit zu einem lockeren Aggregat von Dolomitrhomboëdern aufgelöst. Diese sind stellenweise in Manganerze umgewandelt und von einer Thondecke (C.) überlagert, welche verschiedenfarbig, weifs, vorwaltend durch Eisenoxyde gelb, roth, braun und durch Manganoxyde schwarz gefärbt ist. Diese Thonlage, welche als Residuum von der Auflösung der Kalksteine durch Gewässer betrachtet wird, enthält knollenförmige Concretionen von Manganerzen und Eisensteinen. Die unregelmäfsige Oberfläche des Dolomitterrains wird durch hinzugeschwemmte sand- und geröllreiche Tertiärthone geebnet.

Metamorphismus und Aehnliches.

A. *Kalksteine.* 1) Dunkler, sehr dichter Kalkstein; 2) heller, weniger dichter Kalkstein.—B. *Dolomite.* 1) Fester, gelbgrauer; 2) dunkelbrauner, stark zerfressener; 3) schwarzer, fast zerfallener. — C. *Thone.* 1) Weifser, sehr plastischer Thon, beim Schlämmen keinen Sand hinterlassend; 2) durch Auflösen des Kalksteins in Salzsäure gewonnener, thoniger Rückstand, geglüht; 3) schwarzer, beim Schlämmen wenig Sand hinterlassender Thon, aus welchem die Manganerzstücke vor der Analyse durch Auslesen entfernt worden; 4) sandiger, rother Thon.

		$CaOCO_2$	$MgOCO_2$	$MnOCO_2$	$FeOCO_2$	Mn_2O_3	MnO_2	Fe_2O_3	Thon	PO_5	X 1)	Summe
A.	1.	98,283	0,256	0,093	0,096	—	—	—	0,150	0,007	0,066	98,841
	2.	98,050	0,352	0,168	0,201	—	—	—	0,436	Spur	—	99,207
											Al_2O_3	
B.	1.	56,382	40,213	1,386	—	—	—	—	0,087	—	0,101	98,963 [2])
	2.	50,004	36,984	2,056	—	0,805	2,692	2,489	4,218	—	1,203	100,851
	3.	38,769	25,657	Spur	—	2,914	10,656	5,579	12,687	—	1,782	97,994

[1]) Bitumen. [2]) Nebst 0,794 FeO.

		Sand	SiO_3	Al_2O_3	Fe_2O_3	Mn_2O_3	KO, NaO	CaO	BaO	MgO	SO_3	HO	Summe
C.	1.	0,481	54,360	36,780	0,065	—	0,003	0,022	—	—	—	6,977	98,688
	2.	1,584	60,622	32,559	0,052	—	—	1,505	0,78	—	2,248	—	98,588
	3.	1,095	22,653	14,788	18,525	32,811	0,277	0,127	—	0,080	—	9,594	99,400
	4.	20,679	30,792	16,119	22,012	0,227	0,053	—	—	—	—	8,814	98,696

Metamorphismus und Aehnliches.

Efflorescenzen aus senkrechten Wänden des Thones bestanden aus salpeters. Magnesia, Kalk und Kali, Spuren von schwefels. Salzen und Chlormetallen.

Um die Erscheinung zu erklären, daſs die Manganerze dem Dolomit unmittelbar aufgelagert sind, oder sich (isolirte Dolomitabsonderungsformen verdrängend) in mehr oder minder massigen Concretionen in den unteren Thonlagen finden, stellte Hahn vergleichende Versuche über die relative Oxydationsfähigkeit der Carbonate des Eisen- und Manganoxyduls an; von der Ansicht ausgehend, daſs Eisen- und Manganverbindungen im Zustande des Bicarbonates wanderungsfähig seien, während sie durch höhere Oxydation zu Oxyden und Superoxyden unlöslich gemacht und zum Absatz gebracht werden. In der That finden sich isomorphe Mischungen der rhomboëdrischen Carbonate nicht selten den Kalkstein gangförmig durchsetzend oder durchtrümernd. Ein so vorkommender Spatheisenstein, welchen Hahn für eine Pseudomorphose nach Kalkspath hielt, der im Innern theilweise noch Kalkspath führte, ergab nach möglichster Entfernung des letzteren :

FeO, CO_2	MnO, CO_2	CaO, CO_2	MgO, CO_2	Thon	Summe
29,158	3,424	66,560	0,268	0,328	99,728

mit Spuren von höheren Oxyden des Eisens und Mangans.

Je fünf Glasröhren von gleichen Dimensionen wurden mit der Lösung abgewogener Mengen *schwefels. Manganoxyduls* und *schwefels. Eisenoxydul-Ammoniaks* gefüllt und

in der Siedehitze mit kohlens. Ammoniak gefällt; die über dem abgesetzten Niederschlage von kohlensaurem Eisen- und Manganoxydul stehende Flüssigkeit wurde mit der Pipette abgehoben und dann die Carbonate mehrmals mit heifsem destillirtem Wasser ausgewaschen. Die Niederschläge wurden, von einer 4 bis 6 Linien hohen Wasserschicht bedeckt, sechs Tage an der Luft stehen gelassen, und von diesem Zeitpunkte an nach je 48 Stunden je ein Eisen- und ein Manganniederschlag auf seinen Gehalt an höheren Oxyden geprüft (1).

Metamorphismus und Aehnliches.

Es fanden sich oxydirt :

nach	6	Tagen	24,1	pC.	vom	FeO, CO_2	und	Spuren	vom	MnO, CO_2
„	8	„	32,8	„	„	„	„	„	„	„
„	10	„	30,9	„	„	„	„	„	„	„
„	12	„	36,0	„	„	„	„	0,18 pC.	„	„
„	14	„	51,8	„	„	„	„	unwägbare Mengen		„

Um die Oxydation des kohlens. Manganoxyduls bemerkbarer zu machen, stellte Hahn eine zweite Versuchsreihe in der Weise an, dafs Er bekannte Gewichtsmengen von kohlens. Eisen- und Manganoxydul mit gröfseren Mengen kohlens. Kalkes fällte, die gemischten Niederschläge in gleich grofsen Trichtern auf gleich grofsen Filtern sammelte und unter öfterem Befeuchten 6 Tage der Oxydation unter dem Einflufs des porösen Pulvers von kohlens. Kalk überliefs. Das Verhältnifs des Kalkcarbonats zu dem des Eisens und Mangans war ungefähr = 100 : 1. Es fand sich oxydirt : von kohlens. Eisenoxydul *Alles*, von kohlens. Manganoxydul 3,5 pC.

Um über die Oxydationsstufen der Manganerze Aufschlufs zu erhalten, analysirte Hahn drei Proben. A. sehr hartes Manganerz aus dem schwarzen Thon. B. feinkörniges aus einem Lager. C. strahliges, unmittelbar auf Dolomit lagerndes. Diese enthielten :

(1) Das kohlens. Eisenoxydul wurde in HCl gelöst und mit Chamäleon titrirt, das kohlens. Manganoxydul mit sehr verdünnter Salpetersäure behandelt, wobei die höheren Oxyde ungelöst zurückblieben.

Metamorphismus und Aehnliches.

	A.	B.	C.
MnO_2	49,269	65,731	76,314
Mn_2O_3	8,515	12,195	4,953

Aufser diesen Manganerzen, welche aus Gemengen von Pyrolusit und Manganit zu bestehen scheinen, findet sich Psilomelan stellenweise in grofser Menge. In diesem wies Hahn qualitativ : Thon, Kupfer, Kobalt, Nickel, Eisen, Mangan, Kalk, Baryt, Strontian, Magnesia, Kali, Natron und 0,015 pC. schwefels. Baryt nach.

Carl Huber (1) hat sich in Will's Laboratorium damit beschäftigt, in demselben Terrain, welches Hahn untersuchte, besonders in dem Kalkstein und dessen Umwandlungsproducten, spurenweise vorkommende, characteristische Beimengungen meist qualitativ nachzuweisen. Der *devonische Kalkstein* der Lindener Mark bei Giefsen hinterliefs beim Auflösen in Salzsäure einen schwarzen, theilweise flockigen Rückstand, welcher beim Erhitzen gröfstentheils verbrennt und eine weifse Asche hinterläfst. Letztere enthielt Schwefelsäure, Kieselsäure, Kalk und etwas Baryt. In der Lösung waren neben Kalk, Eisenoxyd, Eisenoxydul und Mangan noch Spuren von Strontian, Magnesia, Kali, Natron und Lithion nachzuweisen; von Säuren, Schwefelsäure, Phosphorsäure, Kieselsäure und Spuren von Chlor und Fluor. Der *dolomitische Kalkstein* enthielt in seinen braunen Varietäten Mangan und Eisen in Form höherer Oxyde; diese fehlten in den reinweifsen Varietäten bis auf geringe Spuren. Auch Strontian war nur in geringen Spuren vorhanden, während Schwefelsäure und Kieselsäure nicht darin nachgewiesen werden konnten. Der *Psilomelan* gab mit destillirtem Wasser einen Auszug, welcher aufser organischen Substanzen nur Natron an Phosphorsäure, Schwefelsäure, Salpetersäure und Chlor gebunden enthielt. Die salzs. Lösung des Psilomelans liefs neben Eisen und Mangan

(1) Ann. Ch. Pharm. CXXX, 365.

noch Kupfer, Thonerde, Kobalt, Nickel, Zink, Baryt, Strontian, Kalk, Magnesia, Kali, Natron und Lithion erkennen. Der unlösliche Rückstand enthielt scharfkantige Bruchstücke von Quarz, welche mit einer thonigen Masse gemengt waren, die nach dem Aufschliefsen mit kohlens. Natronkali aufser Kieselsäure und Thonerde noch Eisenoxyd, Eisenoxydul und grofse Mengen von Magnesia ergab. Titansäure war nicht darin zu entdecken. Mit grofser Deutlichkeit konnte Huber in dem Psilomelan einen Gehalt an Vanadinsäure nachweisen. Eine Psilomelanprobe von der Grube Krackau bei Katzenellenbogen in Nassau, lieferte Ihm 0,0008 pC.; der Pyrolusit (mit 78 pC. Superoxyd) aus der Lindener Mark 0,0025 pC. Vanadinsäure. Der *ziegelrothe*, die Manganerzlagerstätten unmittelbar bedeckende *Thon* ergab im wässerigen Auszug organische Substanzen, etwas Magnesia, Natron und Lithion (aber kein Kali), gebunden an Phosphorsäure und Spuren von Chlor. In der salzs. Lösung war aufser Thonerde, Eisenoxyd und -Oxydul, Spuren von Mangan, Kalk, etwas Magnesia, Kali, Natron und verhältnifsmäfsig bedeutende Quantitäten von Lithion enthalten; von Säuren nur Kieselsäure und Phosphorsäure. Der unlösliche Rückstand führte neben Erden und Alkalien noch *Titansäure*, welche in einer Probe 2,063 pC. vom Gewichte des bei 100° getrockneten Thones betrug. Auch *Vanadinsäure* (1) war in verhältnifsmäfsig ziemlich grofser Menge im Thon enthalten. Dasselbe Resultat wurde auch im Wesentlichen bei der Untersuchung des fleischrothen Thones erhalten. *Weifse*,

Metamorphismus und Aehnliches.

(1) Phipson (Chem. News VII, 210; Jahrb. Min. 1864, 363) fand auch in verschiedenen Thonen und anderen Mineralien mehr oder weniger grofse Mengen von Vanadinsäure; so im Londonthon 0,028 und 0,056 pC.; in einem Thon des Gault von Sussex 0,06 und 0,07 pC.; in einem weifsen Thon aus Belgien 0,03 pC.; in einem Bohnerz aus Sachsen (bezüglich dieses vgl. bei Bohnerz); in einem Brauneisenstein aus Sachsen 0,03 und in Eisenschlacken durchschnittlich 0,37 pC. Vanadinsäure (vgl. auch S. 219).

auf den Wänden des ziegelrothen Thons entstehende Efflorescenzen ergaben beim Ausziehen mit Wasser einen Rückstand von Gypskryställchen und eine neutral reagirende Lösung von Kalk, viel Magnesia, Natron, Lithion, Spuren von Ammoniak, aber kein Kali. Von Säuren waren darin Schwefelsäure, Spuren von Phosphorsäure, ziemlich viel Chlor und in nicht unbeträchtlicher Menge Salpetersäure.

Gesteinsuntersuchungen. Allgemeines.

A. Boué (1) giebt einen historischen Ueberblick über die Entwickelung der Methoden der mikroscopischen Untersuchung zerriebener, geschliffener und geätzter Gesteine.

Sartorius von Waltershausen (2) entwickelt, auf die Bemerkungen von J. Roth (3) über des Ersteren Berechnungsmethoden bezüglich des mineralogischen Bestandes krystallinischer Gesteine, die Grundlagen und die Idealität Seines Standpunktes, gegenüber dem von Roth.

Kohlensäure und Wasser in plutonischen Gesteinen.

Mohr (4) hat eine Reihe möglichst dichter plutonischer Gesteinsvarietäten des Nahethals auf einen Gehalt an kohlens. Salzen und Wasser geprüft. Fünf Gramme des feingepulverten Gesteins wurden mit Salzsäure zersetzt, die Kohlensäure wurde durch Barytwasser geleitet und als BaO, CO_2 gewogen. So enthielt :

	CO_2	HO	
1. Diorit von St. Wendel (Pflasterstein von Paris)	2,98	4,195	pC.
2. Diorit vom Traubertsberg bei Bliesen	0,74	2,182	„
3. Diorit von Nosenbach bei Fischbach	2,180	3,917	„
4. Diorit von Kaisersweiler	Spur	3,8	„
5. Porphyrartiges Gestein von Heidenberg bei Landstuhl	0,00	2,4	„
6. Fester Melaphyr von Kirn	1,479	1,94	„

(1) Wien. Acad. Ber. XLVII (2. Abth.), 457. — (2) Zeitschr. d. deutsch. geol. Gesellsch. XV, 218. — (3) Vgl. Jahresber. f. 1862, 777. — (4) Verhandl. d. naturhist. Vereins d. preuß. Rheinl. u. Westphalens XX, Correspondenzblatt Nr. 2, S. 61.

	C
7. Dichter Melaphyr von Oberkirchen. St. Wendel	0,
8. Diorit-Melaphyr von Stakfels bei Oberstein .	9,
9. Desgl. von Gatesberg bei St. Wendel . . .	0,
10. Porphyr von Reitscheid bei St. Wendel . .	2,
11. Porphyr von Nohfelden an der Nahe . . .	8;

Ein frischer, hellrothbrauner, fleischroth
Porphyr mit Einsprenglingen von Orthokl
Quarz in der dichten Grundmasse, von der
Sulzbach im badischen Schwarzwalde, ergab b
analyse von Nefsler (1):

SiO_3	Al_2O_3	Fe_2O_3	CaO	MgO	KO	NaO
75,09	16,89	0,91	0,52	0,09	4,97	0,66

Ein stark verwitterter, fast rein weifser
Antogast im badischen Schwarzwalde erg
selben (2) Analyse*):

SiO_3	Al_2O_3	Fe_2O_3	MgO	CaO	KO	NaO
75,73	15,83	1,68	0,30	0,00	3,60	0,23

*) mit org. Subst.

G. A. Björklund (3) analysirte gel
Untersuchung des Wassers (4) von Monrepo
aus welchem die Quelle entspringt, und zwa
fallenen, feinkörnigen mit rothem Feldspath, s
Quarz und wenig Glimmer und Turmalin.
waren von verschiedenen Stellen genommen
analysirt. B. Dieselbe Varietät des Granits,
fallenen Zustande.

	SiO_3	Al_2O_3	MgO	CaO	Fe_2O_3	KO	NaO	Cl P
A.	78,4	7,1	0,5	Spur	1,2	6,1	6,7	Sp
B.	74,0	13,1	0,5	1,0	1,8	3,4	6,1	Sp

Nach den Analysen Nefsler's (5) sind A
Ganggranit aus dem Chausséesteinbruch vo

(1) Aus F. Sandberger's geol. Untersuch. d. S
Beiträge zur Statistik d. inneren Verwaltung des Gro
1863, 32. — (2) Ebendas. 16. — (3) Pharm. Zeitsch
494. — (4) Vgl. bei diesem. — (5) Aus F. Sandberge
p. Sect. Oppenau in Beitr. zur Statistik d. inneren Verw
Baden 1863, XVI, 23, 31 u. 33.

Granit. B. an grofsen Orthoklaskrystallen reicher porphyrartiger Granit von Lautenbach (Steinbruch an der Strafse nach Oppenau) und C. lichtgrauer Granit aus dem Bruche im Dorfe Schapbach (Schwarzwald) folgenderweise zusammengesetzt :

	SiO_3	Al_2O_3	Fe_2O_3	CaO	MgO	KO	NaO	BaO	HO	PO_5	Summe
A.	72,21	17,95	1,53	0,48	0,34	3,81	3,53	Spur	0,45	—	100,90
B.	71,42	15,10	4,33	2,18	0,55	4,16	1,82	—	0,57	0,09	100,22
C.	67,09	18,00	3,43	1,57	1,64	5,34	2,21	Spur	0,66	—	99,99.

C. Röthe (1) hat A. einen frischaussehenden rosenrothen Granit vom Albuch, B. ein grünes granitartiges nicht mehr frisches Gestein ebendaher und C. einen braunen verwitterten Granit von der Marienhöhe, alle drei Gebirgsarten aus dem Ries stammend, analysirt :

	SiO_3	Al_2O_3	Fe_2O_3	MgO	KO	NaO	HO	Summe
A.	74,077	15,489	1,994	0,648	4,576	3,216	—	100,000
B.	62,318	17,567	4,086	5,333	3,915	5,660	1,126	100,000
C.	70,739	15,677	2,692	3,788	1,865	2,811	2,879	100.000.

Minette. Einer umfassenden Abhandlung von H. Pauly (2) : „über Minette und Glimmer-Porphyrite, vorzüglich im Odenwald," welche die Darlegung der Verbreitung dieser Gebirgsarten, wie deren Charakterisiruug wesentlich zum Zweck hat, entnehmen wir folgende Analysen. A. Minette von Hemsbach, frisch, röthlichgrau, ohne grünliche Substanz. B. frische, dunkelgraue Minette mit vielen grofsen, dunkel gefärbten Glimmerblättern; aus dem Kern von faust- bis kopfgrofsen Ellipsoiden aus dem grofsen Steinbruch bei der Fuchsmühle im Weschnitzthale bei Weinheim. C. Sehr zersetztes Gestein aus einem alten, kleineren Steinbruch desselben Fundorts.

A und C. wurden von Pauly, B. von W. Benecke im Bunsen'schen Laboratorium analysirt :

	SiO_3	Al_2O_3	Mn_2O_3	FeO	CaO	MgO	KO	NaO	CO_2	HO	Summe
A.	55,76	15,87	0,19	7,87	6,23	5,44	4,01	2,10	2,03	1,68	101,18
B.	47,99	16,28	0,96	5,24	6,70	6,85	10,22	1,54	4,27†)		100,00
C.	46,37	*)	*)	*)	*)	*)	5,44	1,55	8,39	3,69	—

†) Differenz. — *) Nicht bestimmt.

(1) Jahrb. Min. 1863, 169. — (2) Ebendas. 257 u. 418.

Melaphyr vom Monte Mulatto bei Predazzo in Tyrol, vom spec. Gew. = 2,878, ergab bei G. vom Rath's (1) Analyse : Melaphyr.

SiO_3	Al_2O_3	FeO	CaO	MgO	KO	NaO	HO	Fe_3O_4
51,25	14,00	10,69	7,97	3,81	3,54	2,44	1,07	4,69.

E. E. Schmid (2) macht Mittheilungen über einen schwarzen Melaphyr von den Mombächler Höfen zwischen Baumholder und Grumbach in der Rheinpfalz. Das dunkelschwarze, leicht zersprengbare Gestein vom spec. Gew. = 2,580 bis 2,646 hat eine pechsteinähnliche Grundmasse mit eingesprengten Körnern eines dem Olivin ähnlichen Minerals (3); die schwach fettglänzende, undurchsichtige Grundmasse ist von etwas geringerer Härte als Feldspath und schmilzt vor dem Löthrohre zu einem schmutzigen, trüben Glase. Zeidler fand bei der Analyse des Gesteins : A. durch Salzsäure Aufschliefsbares 15,64 pC. B. durch Salzsäure nicht Aufschliefsbares 84,36 pC., C. das ganze Gestein, folgendermafsen zusammengesetzt :

	SiO_3	Al_2O_3	Fe_2O_3	FeO	CaO	MgO	KO	NaO	HO	Summe
A.	40,292	8,351	15,600	22,703	8,736	2,505	1,252	0,835	—	100,801
B.	57,501	23,652	—	7,522	3,566	0,582	0,504	3,893	—	99,947
C.	54,615	21,256	—	12,328	4,382	0,882	0,621	5,111	2,300	101,494

Kohlensäure und Titansäure waren nicht nachweisbar. Bezüglich der Deutung dieser Analysen mufs auf die Abhandlung verwiesen werden.

G. vom Rath (4) analysirte auch die Noseanphonolithe der Umgebung von Rieden in der Eiffel. A. Eine durchaus frische Abänderung, die in einzelnen Blöcken südlich von Rieden angetroffen wird. Das plattenförmig sich absondernde, dunkel bräunlichgrüne Gestein läfst nur Noseanphonolith.

(1) Verhandl. d. naturhist. Vereins d. preufs. Rheinl. u. Westphalens XX, 27. — (2) Pogg. Ann. CXIX, 138; Jahrb. Min. 1863, 840; Chem. Centr. 1863, 683. — (3) Vgl. diesen Jahresber. bei Labradorit 810. — (4) Zeitschr. d. deutsch. geol. Gesellsch. XVI, 102; vgl. auch bezüglich A. Verhandl. d. naturhist. Vereins d. preufs. Rheinl. u. Westphalens XX, Sitzungsber. 181; Jahrb. Min. 1864, 473 ff.

Noseanphonolith.

wenig ausgeschiedene Krystalle von Nosean, Sanidin, wenig Magnesiaglimmer und kleine wasserhelle (bei durchfallendem Lichte in mikroscopischen Dünnschliffen zu erkennende) Leucitkrystalle bemerken. Kohlensaurer Kalk war nicht im Gesteine zu beobachten, dagegen liefsen sich mit dem Magneten 0,20 pC. Magneteisen ausziehen. Die Analyse wurde mit von Magneteisen befreitem Materiale ausgeführt. a. Mit kohlens. Natron aufgeschlossen, b. mit kohlens. Baryt. Bei der gesonderten Analyse desselben Gesteins wurde das feine Gesteinspulver mit verdünnter Salzsäure mehrere Stunden bei etwa 70° C. digerirt, wobei c. 59,67 pC. des Gesteins gelöst wurden und 40,33 pC. d. unlöslich bieben (Differenz des löslichen Theils vom ganzen Gestein). B. Noseanphonolith von Olbrück; a. ganzes Gestein, spec. Gew. = 2,533; ergab bei der gesonderten Analyse b. 53,03 pC. Lösliches und c. 46,97 pC. Unlösliches (Differenz). — C. Verwitterter Noseanphonolith von Rieden (Blöcke aus Tuff) vom spec. Gew. = 2,72, enthielt nach zwei Versuchen 0,27 und 0,26 pC. mit dem Magnet ausziehbares Magneteisen. Die Grundmasse des Gesteins ist von graulichgrüner Farbe, der Nosean in ihr besitzt eine weifse Verwitterungsrinde. a. Mit kohlens. Natron aufgeschlossen, b. mit Fluorwasserstoff, c. durch besondere Analysen bestimmt, d. in Salzsäure löslicher Theil, e. unlöslicher (Differenz vom ganzen Gestein und dem löslichen Antheil).

		A.			
	a.	b.	*Mittel*	c.	d.
SiO_2	53,59	58,49	58,54	89,20	76,28
SO_3	0,63	—	0,63	0,96	0,15
Cl	0,75	—	0,75	1,26 **)	—
Al_2O_3	20,68	(25,27)	20,68	25,59	18,67
FeO	*)		4,63	5,50	3,44
CaO	1,28	(0,77)	1,28	1,92	0,35
MgO	0,70	0,82	0,76	0,83	0,68
KO	—	3,20	3,20	2,96	3,62
NaO	—	11,04	11,04	17,26	1,81
HO	2,29	—	2,29	3,85	—
			98,80	99,83	100,00

*) 4,63 Fe_2O_3. — **) Berechnet.

	B.				C.					
	a. (1)	b.	c.		a.	b.	c.	Mittel aus a. b. c.	d.	e.
				CO_2	—	—	1,41	1,41	**)	—
SiO_2	54,02	35,77	74,62		58,11	—	(54,18)	58,11	34,77	66,32
SO_3	0,69	1,30	—		—	—	0,88	0,38	0,91	—
Cl	0,36	0,68	—		—	—	0,084	0,08	0,21	—
Al_2O_3	19,88	26,62	12,19		21,37	25,45 (Al₂O₃ + FeO)	—	21,37	31,44	13,76
FeO	4,09	6,02	1,92		*)	}		4,30	2,99	5,24
CaO	2,09	3,68	0,30		3,52	(3,66)	—	3,52	2,49	1,18
MgO	0,31	0,16	0,49		0,43	(0,52)	—	0,43	0,61	0,30
KO	5,98	2,49	9,92		—	8,17	—	8,71	8,32	12,63
NaO	9,88	18,15	0,56		—	2,43	—	2,43	4,84	0,62
HO	2,75	5,19	—		—	—	4,48	4,48	10,49	—
	100,00	101,06	100,00					100,22	99,61	100,00

NB. Die in Klammern befindlichen Zahlen sind nicht mit zur Berechnung des Mittels gezogen. — *) 4,30 Fe_2O_3. — **) 7,54 $CaOCO_2$.

G. vom Rath giebt in Seinen „Skizzen aus dem vulkanischen Gebiete des Niederrheins" (2. Fortsetzung) (2), die Untersuchung zweier Leucitophyrvarietäten von Rieden in der Eiffel. A. Leucitophyr vom Selberge (vom östlichen Fuſse dieses, dem sogenannten Rott), ist von porphyrartiger Structur und läſst in seiner feinkörnigen Grundmasse vorwaltend Leucit (3) und Nosean, demnächst Sanidin und Augit erkennen, während Magnesiaglimmer, Magneteisen und Titanit untergeordnet darin erscheinen. — B. Leucitophyr vom Scherenberge, ist von graugrüner Farbe und enthält in seiner halbharten, dicht erscheinenden Grundmasse zahlreiche Nosean- und vereinzelte gröſsere, neben vielen kleinen Leucitkrystallen. Sehr kleine gelbe Titanitkörnchen, sowie gerundete Magneteisenkörner sind selten darin zu beobachten. In A. ist a) die durch Schmelzen Leucitophyr.

(1) Bezüglich dieser schon früher veröffentlichten Analyse (vgl. Jahresber. f. 1860, 809) bemerkt vom Rath, daſs Er den früher vernachlässigten Chlorgehalt gefunden und daſs auſserdem HO und SO_3 von Neuem bestimmt worden seien. — (2) Zeitschr. d. deutsch. geol. Gesellsch. XVI, 90; vgl. auch Verhandl. d. naturhist. Vereins d. preuſs. Rheinl. u. Westphalens XX, Sitzungsber. 181; Jahrb. Min. 1864, 437 ff. — (3) Dieser wurde 1855 schon von G. Bischof analysirt.

nadel und gelatinirt mit Salzsäure. II. die poröse Mühlsteinlava von Niedermendig selbst. A. ist der durch starke Salzsäure vom spec. Gew. = 1,195 während dreier Wochen im Wasserbade aufschliefsbare, B. der unaufschliefsbare Antheil, welcher mit Flufs- und Salzsäure zerlegt wurde. C. ist A. + B.

		SiO_3	TiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	FeO	CaO	MgO	KO	NaO	PO_5	X*)	Summe
I.	A.	39,13	2,86	14,17	13,40	—	11,77	5,54	2,86	3,34	—	—	93,07
	B.	3,08	0,39	0,50	0,47	—	0,50	0,38	0,15	0,38	—	—	5,80
	C.	42,16	3,25	14,67	9,05	4,82	12,27	5,92	3,01	3,72	—	0,46	99,33
II.		48,24	2,89	17,48	7,22	1,17	6,09	3,99	4,62	4,28	0,47	2,78	99,56.†)

*) Glühverlust. — †) Nebst 0,38 MnO.

C. Röthe (1) analysirte einen schwarzen, olivinhaltigen Basalt vom Eichelkopf bei Gettenbach in der Gegend von Gelnhausen in Hessen. Das spec. Gew. des Gesteins war = 2,957, die Zusammensetzung : Basalt.

SiO_3	TiO_2	Al_2O_3	FeO	MnO	CaO	MgO	KO	NaO	HO	Summe
46,65	3,10	9,57	14,42	0,27	8,58	10,05	1,76	2,59	2,06	99,05.

R. Mitscherlich (2) hat das in einem Eisenbahndurchschnitt bei Rolandseck am Rhein anstehende basaltische Gestein von schwarzer Grundmasse mit porphyrartig ausgeschiedenen Olivin-, selten Augitkrystallen, vom spec. Gew. = 2,88, welches auf die Magnetnadel wirkt und mit Salzsäure gelatinirt, einer chemischen Untersuchung unterworfen und gefunden : A. in dem durch starke Salzsäure vom spec. Gew. = 1,195 in einer zugeschmolzenen Glasröhre während dreier Wochen aufgeschlossenen Antheile; B. in dem Rückstand von A., welcher mit Flufs- und Salzsäure aufgeschlossen wurde; C. Summe A. + B. :

	SiO_3	TiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	FeO	CaO	MgO	KO	NaO	X*)	Summe	
A.	39,32	1,08	13,47	11,90	—	9,40	8,90	1,55	2,23	—	87,80	97,24
B.	4,85	0,48	1,22	0,48	—	1,02	0,57	0,20	0,72	—	9,44	
C.	44,17	1,46	14,69	6,78	4,82	10,42	9,47	1,75	2,95	2,50	99,01.	

*) Glühverlust.

(1) Sechszehnter Ber. d. naturhist. Vereins in Augsburg 1863, 83. — (2) Zeitschr. d. deutsch. geol. Gesellsch. XV, 367 ff.; Jahrb. Min. 1864, 82.

Porphyrartiger Diorit.

B. Kosmann (1) hat eine Probe eines bei Fehrbellin gefundenen nordischen Geschiebes, dessen dunkelgrüne Masse von splitterigem Bruche war und kleine Krystalle von schwarzer Hornblende und von Schwefelkies eingeschlossen enthielt, chemisch untersucht. Das spec. Gew. betrug 3,02. Salzsäure bleichte unter Entziehung von Magneteisen, phosphors. Kalk und einem für einen Feldspath angesprochenem Silicat, das Gestein. Bei der Analyse wurde der nach Zersetzung mit HCl bleibende Rückstand X als Hornblende betrachtet. Eine Probe enthielt demnach :

X	SiO_3	Al_2O_3	Fe_2O_3	CaO	MgO	Alkalien	Apatit	S	HO
73,00	7,43	5,51	7,17	1,65	2,36	Spur	2,67	0,61	0,98

entsprechend 73 pC. Hornblende, 16,95 Feldspath, 6,2 Magneteisen, 1,14 Schwefelkies, 2,67 Apatit und 0,39 Wasser. Der Feldspath ergiebt, auf 100 Gewichtstheile berechnet :

SiO_3	Al_2O_3	CaO	MgO	Summe
43,83	32,50	9,73	13,92	99,98.

und wird für Anorthit gehalten.

Gneus.

Im Interesse der von Fr. Sandberger ausgeführten geologischen Landesuntersuchung des Grofsherzogthums Baden hat Nefsler (2) folgende Gneuse analysirt : A. Gneus, welcher an der von Löcherberg nach Freierbach im Renchthale führenden Strafse gebrochen wird, und zwar a) schieferiger, b) darüber liegender körniger. Dieser Gneus enthält als Feldspath Orthoklas und neben diesem einen gestreiften triklinoëdrischen (bezüglich des darin vorkommenden braunschwarzen Glimmers vgl. Art. Glimmer S. 820); B. dieselbe schieferige Gneusvarietät am Schulhause von Lierbach, im verwitterten Zustande.

	SiO_3	TiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	FeO	CaO	MgO	NaO	KO	BaO	HO	Summe
A. a.	58,98	Spur	23,24	5,85	1,06	5,65	1,19	2,62	1,81	Spur	0,76	100,61
A. b.	65,63	Spur	21,92	2,64	2,12	3,09	0,30	2,13	1,32	Spur	1,10	100,25
B.	76,91	—	15,13	2,01	—	0,71	0,59	2,69	1,49	—	1,02	100,49.

(1) Berg- u. hüttenm. Zeit. 1868, 389. — (2) Beitr. zur Statistik d. inneren Verwaltung d. Grofsh. Baden, Sect. Oppenau, XVI, 21 u. 26.

Ein stark verwitterter Gneus neben dem Trafs der Windhau im Ries ergab bei C. Röthe's (1) Analyse : Gneus.

In HCl unzersetzb. Rückstand	lösl. SiO_3	$Fe_2O_3 + Al_2O_3$	CaO	MgO	Glühverl.	Summe
92,066	0,215	3,466	0,308	0,375	3,834	100,264.

Eine ziemlich feinkörnige, oligoklashaltige, ausgezeichnet schieferige Varietät des bei Milben unweit Petersthal im Renchthale (Schwarzwald) anstehenden Hornblendeschiefers mit vorwaltender Hornblende ergab bei Klemm's (2) Analyse : Hornblendeschiefer.

SiO_3	Al_2O_3	FeO	CaO	MgO	KO	NaO	Summe
48,9	26,3	9,4	10,0	1,2	1,0	3,4	100,2.

E. Reichardt (3) theilt mit, dafs E. Campe Untersuchungen über die Zusammensetzung einiger, dem Muschelkalke der Umgebung von Jena angehörenden Kalksteine ausgeführt hat. Kalksteine.

A. *Kalkstein vom Landgrafenberg.* I. Lingulamergel von blätteriger Structur und leicht zertrümmerbar, unterste Schicht des Berges. II. Terebratulitenkalk, etwa aus der Mitte des Berges, reich an Muschelschalen. III. Pentacrinitenkalk, sehr hart, aus einem höher gelegenen Steinbruche als der vorige. IV. Terebratulitenkalk mit Dentaliten vom Plateau des Berges. — B. *Kalksteine vom Jenzigberge.* V. Unterer Kalkstein, einige Fufs über einem rothen Mergellager entnommen, hart, auf dem Bruch glänzend und häufig Lingulen enthaltend (gewöhnlich Lingula-Dolomit genannt). VI. Terebratulitenkalk, aus der Mitte der oberen Kalkpartie des Berges, hart und von grünlich-glänzendem Bruche. VII. Aviculakalk von den oberen Lagen des Berges, ziemlich hart und reich an Aviculen; leicht verwitterbar und defshalb auf den Gesteinsabsonderungen thonig-mergelige Ablösungsmassen führend. — C. *Kalksteine vom Hausberge*; die Proben sind unmittelbar an der Spitze des Berges entnommen. VIII. Linguladolomit, nicht sehr fest, leicht zertrümmerbar und reich an Versteinerungen. IX. Aviculakalk, ziemlich fest. X. Kalkstein des s. g. Thonmergels unter dem Enkrinitenkalk. Ziemlich hart. XI. Enkrinitenkalk, dünnschichtig. — D. *Kalksteine vom Kernberg.* XII. Aviculakalk, hart, klingend, reich an wohlerhaltenen Versteinerungen, auf buntem Mergel

(1) Jahrb. Min. 1868, 188. — (2) Aus Sandberger's geol. Untersuch. der Sect. Oppenau in Beitr. zur Statistik d. inneren Verwaltung d. Grofsh. Baden XVI, 1863, 24. — (3) Zeitschr. f. d. Landw., XIV. Jahrg., 1868, Heft 9.

Kalksteine. des bunten Sandsteins liegend. XIII. Terebratulitenkalk, unmittelbar über dem rothen Mergel entnommen. XIV. Eben solcher, etwa 20 bis 30 Fuſs über dem neuen Wege nach Ziegenhain aufgenommen; ziemlich hart. XV. Dolomitischer Kalk von der Spitze des Berges, gelblich, auf dem Bruche gleichmäſsig fein porös, übrigens fest.

Bei der Analyse wurde der Wassergehalt durch Trocknen des feingepulverten Materials bei 100° C. bestimmt; alsdann wurde eine Quantität mit Salzsäure behandelt, nach der Lösung der Carbonate im Wasserbade zur Trockne gedampft, wieder mit Salzsäure gelöst und der abfiltrirte Rückstand mit Kali behandelt. Der dann zurückbleibende Rest ist als „Thon" aufgeführt worden. Der Stickstoffgehalt wurde durch Glühen des Kalksteins mit Natronkalk ausgetrieben und als Chlorplatinammonium bestimmt.

	A.			
	I.	II.	III.	IV.
Wasser	0,6773 pC.	0,8193 pC.	0,5114 pC.	1,2698 pC.
Chlor	0,1272	0,0339	0,0491	0,0491
Schwefelsäure	0,5939	0,4525	0,6027	0,3616
Phosphorsäure	0,0025	0,1245	0,0143	0,0342
Kieselsäure (lösl.)	0,9354	0,4584	0,2111	0,1283
Eisenoxyd	2,6660	3,3783	0,3871	0,6773
Thonerde	0,5144	0,4343	0,1935	0,1925
Kali	0,0105	0,0023	0,0182	0,0092
Kalk	?	?	50,9209	?
Magnesia	0,3171	2,9457	1,0418	0,7034
Thon	5,8465	7,7702	5,3326	1,5835
Stickstoff	0,1296	0,1579	0,0549	0,0348

	B.		
	V.	VI.	VII
Wasser	0,7872 pC.	0,3360 pC.	0,6874 pC.
Kali	0,0061	0,0055	0,0128
Chlor	0,1756	0,0520	0,0520
Schwefelsäure	—	0,3037	0,2319
Phosphorsäure	0,1951	0,0495	0,1217
Kieselsäure	2,6293	0,3222	0,1630
Eisenoxydul	1,5518	0,6304	—
Eisenoxyd	6,0632	0,6584	1,1005
Thonerde	2,3418	0,1961	0,5163
Magnesia	2,2858	2,5802	3,2772
Thon	5,0718	8,2986 *)	0,9239
Stikstoff	0,0343	0,0343	?

*) glimmerhaltig.

	C.		
	VIII.	IX.	
Wasser	1,0609 pC.	0,9283 pC.	0,691
Kali	0,0874	0,0297	0,035
Chlor	0,0445	0,0642	0,052
Schwefelsäure . .	1,6972	1,1637	0,154
Phosphorsäure . .	0,1665	0,1286	0,029
Kieselsäure (lösl.) .	0,5601	0,4737	0,198
Eisenoxydul . .	—	0,8100	—
Eisenoxyd . . .	0,8984	2,6526	0,761
Thonerde . . .	1,6643	0,6347	0,496
Kalk	?	44,1420	?
Magnesia . . .	4,9099	4,7155	6,416
Thon	3,1534	4,5002	3,426
Stickstoff . . .	0,0343	0,1236	0,054

	D.		
	XII.	XIII.	XI
Wasser	1,9772 pC.	1,3603 pC.	2,1347
Kali	0,0187	0,0071	0,0095
Natron	Spur	Spur	Spur
Chlor	0,0342	0,0324	0,0324
Schwefelsäure . .	0,4068	0,4556	0,4665
Phosphorsäure . .	0,0152	0,0549	1,2051
Kieselsäure (lösl.) .	1,2162	0,6164	0,3095
Eisenoxyd . . .	3,6262	0,5861	0,4849
Thonerde . . .	0,3040	0,2324	0,0515
Magnesia . . .	1,5955	1,1014	1,9679
Thon	15,5405	5,0328	2,9405
Stickstoff	0,0343	0,0549	0,0343

A. H. Church (1) analysirte vers
Kalksteine von Hunstanton Hall, Norfol
einige sich bei einem Gehalt von 31,2 bis 3
freiem Eisenoxyd durch ihre bedeutende I
neten, während andere, mit 12,73 bis 4,
Härte des gemeinen Kalksteins waren. A
hielten sie eine grofse Menge Wasser (2

(1) Chem. Soc. J. [2] I, 99. — (2) R. Calvert
in Seinen Analysen von Kalksteinen derselben Geger
f. 1862, 808) keinen Wassergehalt an.

Kalkstein. einer Temperatur, wobei Zinn schmilzt, während zweier Stunden nicht auszutreiben war. A. und B. harte dunkle Knollen, C. hellrother, nicht harter, massiver Kalkstein.

	CaO,CO_2	Fe_2O_3	Al_2O_3	SiO_2	CaO,SO_3	MgO,CO_2	MnO	$NaCl$	HO	X*)	Summe
A.	44,75	36,90	0,18	0,72	0,04	0,35	Spur	0,03	16,41	0,62	100,0
B.	50,07	31,20	†)		0,75	†)					
C.	65,03	12,73	†)	2,21	0,15	†)					

*) Andere Substanzen und Verlust. — †) Nicht bestimmt.

Church glaubt, dafs der Eisenoxydgehalt (1), wie es schon Phillips vermuthet habe, von der Zersetzung des Glauconits oder des Augits herrühre.

J. M. van Bemmelen (2) hat A. einen weifsen, mit einer *eine* Elle mächtigen schwarzbraunen Lettenschicht bedeckten turonischen Kalkstein aus der Nähe des Dorfes Oding in der Provinz Geldern, und B. einen Kalkstein aus der obersten Abtheilung der Wealdenformation von Twenthe im Zutphen'schen mit folgenden Resultaten analysirt :

	CaO,CO_2	MgO,CO_2	$Al_2O_3+Fe_2O_3$	SiO_3	In NO_5 unlösl. Rückst.	Summe
A.	94,16	0,73	0,35	0,05	4,54	99,83
B.	60,26	24,46	2,82	0,10	12,75	100,39.

Ein harter, gelblicher und krystallinischer Kalkstein vom spec. Gew. = 2,7135 von Rangka in den Karang-Bolongschen Bergen, Residentschaft Bagelen (Niederländisch-Indien), ergab bei M. H. J. Kollman's (3) Analyse:

CaO,CO_2	MgO,CO_2	FeO,CO_2	SO_3	PO_5	SiO_3	X*)	Fl	Humus	HO
94,959	1,251	0,316	0,779	0,010	1,136	1,217	Spur	0,120	0,212

*) Kohlensaure Alkalien.

B. von Winkler (4) analysirte einen aus Foraminiferen bsetehenden Leithakalk von Breitenbrunn und einen

(1) Church beobachtete, dafs wenn das Pulver eines an Eisen einigermafsen reichen Kalksteins (4 bis 9 pC. Eisen von der Menge des kohlens. Kalks) stark geglüht würde, es eine dunkelgrüne, von einem Kalkferrate herrührende Farbe annehme. — (2) Scheik. Onderz. III. deel, tweede stuk, Onderz. 174. — (3) Natuurkundig Tijdschrift voor Nederlandsch Indië. Deel XXV, 209. — (4) Jahrb. d. k. k. geol. Reichsanstalt XIII, 136.

Kalkstein von Sóskút, beide in Wien als
bräuchlich.

Verschiedene Kalksteine von Korbesd
Comitate wurden von K. von Hauer (1)

In ähnlicher Weise wie früher (2) die
v. Bibra (3) auch Kalksteine verschiede
analysirt. So verschiedene Varietäten
des Jura-, Lias-, Muschelkalks, Uebergang
Bezüglich der tabellarisch zusammenges
vgl. die Abhandlung.

Ein in der Gegend von Wunsiedel
rother bis bräunlicher dolomitischer K
Schmidt's (4) Analyse :

CaO, CO_2	MgO, CO_2	Fe_2O_3	MnO	Si
62,8	32,9	2,8	0,3	1,

Ein im schieferigen Gneuse des
bei Oppenau im Schwarzwalde eingelag
mittel- bis grofskörniger, strahlige Hornb
und auf Gängen und Drusen Braunsp
Schwerspath, Eisenglanz und Wad enth
ergab bei Nefsler's (5) Untersuchungen

CaO, CO_2	MgO, CO_2	FeO, CO_2	Fe_2O_3	Mn_2O_3
55,28	30,95	1,46	10,76	0,93

*) Unlöslicher Rückstand (Quarz).

In Seinen „Mittheilungen aus der r
Schwedens" giebt Alex. Müller (6) die
stuck ausgeführten Analysen A. eines
(s. g. Gletscherthons) von Wermland und
von Calmarlän :

(1) Jahrb. d. k. k. geol. Reichsanstalt XIII, 5
resber. f. 1862, 805. — (3) J. pr. Chem. XC, 416;
546. — (4) Neues Jahrb. Pharm. XIX, 19. — (5)
geol. Untersuch. der Sect. Oppenau in Beitr. zur
Verwaltung des Grofsh. Baden XVI, 1868, 25. — (
385 ff.; Jahrb. Min. 1864, 478.

	Fe_2O_3	Al_2O_3	Mn_3O_4	CaO	MgO	KO	NaO	SiO_2	Summe	
A.	5,7	15,4	Spur	2,0	1,7	3,9	3,0	68,3	100,0	geglühte Subst.
B.	7,5	14,8	0,5	2,0	1,9	4,8	1,5	67,0	100,0	—

Thon.

Ueber die allgemeine mineralogische Zusammensetzung der untersilurischen Thonschichten von St. Petersburg, sowie über gewisse an die Teufe gebundene regelmäſsige Aenderungen bezüglich jener hat H. Struve (1) Mittheilungen gemacht.

Brandschiefer.

Brandschiefer aus dem Rothliegenden von Starkenbach im nordöstlichen Böhmen, in dem sich sporadisch Koprolithen (2) finden, ergab bei Rob. Hoffmann's (3) Analyse:

NaCl	NaO	KO	MgO	CaO	Al_2O_3	Fe_2O_3	CO_2	SO_3	PO_5	X*)	Summe
Spur	0,76	0,01	2,70	22,88	8,47	1,48	18,86	0,93	0,89	47,68	99,66.

*) Rückstand.

Spiriferensandstein.

C. Herget (4) bespricht in einer ausführlicheren Abhandlung den chemischen und mineralogischen Bestand des Nassauischen Spiriferensandsteins, mit besonderem Bezug auf die Veränderungen, welche dieser unter der Einwirkung der Gewässer und Atmosphäre erlitten hat. Wir entnehmen der Schrift die von Herget ausgeführten Analysen mehrerer Varietäten jenes Gesteins.

I. Spiriferensandstein aus einem Steinbruche im Eisenbacher Thale zwischen Ems und Kemmenau; spec. Gew. = 2,694; frischer Kern von Absonderungsstücken. — II. Schiefer des Spiriferensandsteins aus einem Steinbruche des Fahnenbergs bei Ems; spec. Gew. = 2,717. — III. Die äuſsere, rostfarbene Verwitterungsrinde, welche die Kerne der Absonderungsformen des Sandsteins Nr. I umgeben. — IV. Stark verwitterte, stellenweise in plastischen Thon übergehende Schiefervarietät von Nr. II aus der Nähe einer Quelle, welche die Carbonate ausgelaugt hatte.

A. mit Essigsäure (5) ausziehbar; B. durch HCl zersetzbar; C. dadurch unzersetzbarer Rückstand.

(1) N. Peters. Acad. Bull. VI, 4. — (2) Vgl. S. 879. — (3) J. pr. Chem. XC, 469. — (4) Der Spiriferensandstein und seine Metamorphosen. Wiesbaden bei Kreidel, 1863, S. 7, 8, 30 u. 53; Jahrb. Min. 1864, 488. — (5) Herget prüfte noch eine Reihe anderer Gesteinsvarietäten auf die Zusammensetzung der mit Essigsäure ausziehbaren Carbonate; bezüglich deren vgl. d. Schrift S. 39 ff.

	FeO, CO_2	CaO, CO_2	MgO, CO_2	SiO_3	Al_2O_3	Fe_2O_3	FeO	CaO	MgO	KO	NaO	Kohle	PO_5	HO	Summe
I. A.	2,726	4,030	1,546	—	—	—	—	—	—	—		—	—	—	8,302
B.	—	—	—	1,856	1,026	—	0,874	0,368	0,868	0,302		—	0,243	0,805	5,777
C.	—	—	—	75,867	5,968	0,255	—	0,374	0,340	1,158		Spur	—	1,192	85,154
															99,233
II. A.	0,895	1,258	0,557	—	—	—	—	—	—	—		—	—	—	2,710
B.	—	—	—	7,063	6,812	—	5,113	0,893	1,786	2,182		—	0,288	1,524	25,621
C.	—	—	—	55,204	10,346	0,637	—	0,351	0,272	0,759	1,017	0,040	—	2,484	71,058
															99,389
III. A.	0,178	2,986	1,272	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	4,436
B.	—	—	—	2,022	1,090	2,797	—	0,233	0,257	0,217		—	0,360	0,993	7,909
C.	—	—	—	77,790	6,187	—	—	2,245 1)				—	—	1,216	87,438
															99,783
IV. B.	—	—	—	2,156	0,635	1,190	—	0,700	0,285	—	—	—	0,216	0,668	5,860
C.	—	—	—	62,915	23,491	0,438	—	6,282	0,789	1,728 1)	—	—	—	4,403	94,100
															99,950

1) Verlust.

Verschiedene Schiefer und Sandsteine, welche der Steinkohlenformation der Gegend von Northumberland und Durham angehören, sind von Calvert Clapham und John Daglish (1) analysirt worden. Schiefer und Sandstein.

Eine braunrothe, harte, poröse, trachytischem Tuff ähnliche Gebirgsart, vom Tenger-Agong auf Java wurde von S. A. Bleekrode jr. (2) (in Batavia) mit folgenden Ergebnissen analysirt : Puzzolane.

SiO_3	Al_2O_3	Fe_2O_3	CaO	MgO	KO	NaO	Aq.*)	HO**)	X†)	Summe
37,758	28,476	17,471	4,070	1,542	0,481	1,385	4,827	4,000	0,040	100.

*) Hygroscopisches Wasser. — **) Gebundenes Wasser. — †) Verlust.

C. Röthe (3) hat mehrere Varietäten von in der Umgebung des Rieses vorkommendem Trafs chemisch untersucht. A. Trafs von Mauern, a. durch Salzsäure Zersetzbares, b. dadurch Unzersetzbares. B. Trafs von Schmähingen, C. von Lierheim, D. von Altenburg, E. von Windhau, F. von Hürnheim, G. von der Aumühle bei Wassertrüdingen : Trass.

(1) Chem. News VIII, 209. — (2) Natuurkundig Tijdschrift voor Nederlandsch Indië. Deel XXV, 429. — (3) Jahrb. Min. 1863, 177.

		SiO_3	Al_2O_3	Fe_2O_3	Mn_2O_3	CaO	MgO	KO	NaO	X *)	PO_5	Summe
A.	a.	0,147	3,405	2,155	Spur	1,455	0,885	—	—	—	—	8,047
	b.	68,100	10,865	1,485	Spur	1,680	0,792	3,720	0,200	10,848	Spur	100,187.

	Y **)	$Al_2O_3 + Fe_2O_3$	$CaOCO_2$	CaO	MgO	X *)	Z †)	Alk. Mn. PO_5 u. Verl.	Summe
B.	0,215	4,580	—	0,885	0,385	4,963	88,540	0,432	100
C.	1,041	4,150	13,528	2,392	1,807	5,813	70,925	0,349	100
D.	0,358	6,016	11,561	0,288	1,478	9,532	70,034	0,738	100
E.	0,110	4,280	—	0,816	0,836	2,978	90,850	0,130	100
F.	0,525	7,060	6,113	0,137	1,410	14,990	69,580	0,185	100
G.	0,591	4,500	—	0,216	0,716	9,280	82,508	1,289	100.

*) Glühverlust. — **) In $NaOCO_2$ lösliche Kieselsäure. — †) In HCl unzersetzbarer Rückstand.

Tuff.

R. Bender's (1) Analyse eines Tuffs im Brohlthal, welcher in Spalten Bol (2) führt, ergab :

SiO_3	Al_2O_3	$Fe_2O_3 + Mn_2O_3$	CaO	KO	NaO	HO *)
48,938	18,950	12,345	2,420	0,871	3,556	7,656.

*) Mit Spuren von Ammoniak.

Polirschiefer und Kieselguhr.

Rob. Hoffmann (3) untersuchte den Polirschiefer, A. von Kutschlin unweit Bilin in Böhmen, welcher auf dem Tripelberge eine beschränkte Süfswasserablagerung bildet. Die obere Schicht desselben a. ist eigentlicher Polirschiefer und hat ein spec. Gew. = 1,944. Die unteren Schichten b. jenes Lagers sind von Reufs (4) als Saugschiefer bezeichnet worden; dieser ist härter als a, hat ein spec. Gew. = 1,862 und nimmt, im Wasser sich zerblätternd, 131 pC. davon auf. B. Polirschiefer von Meistersdorf. C. Kieselguhr aus dem Diatomeenlager in der Umgebung der Louisenquelle von Franzensbad in Böhmen; sie tritt in Form eines gelblich-weifsen Pulvers auf.

		NH_4O	KO	NaO	MgO	CaO	Fe_2O_3, Al_2O_3	SO_3	PO_5	SiO_3	X *)	HO	Summe
A.	a.	0,03	0,02	0,80	—	0,41	6,81	0,12	0,24	74,20	4,20	13,30	99,63
	b.	0,01	0,30	Spur	0,48	0,44	5,40	Spur	Spur	80,80	1,30	10,90	99,48
B.		0,34	0,24	Spur	0,36	0,64	5,60	0,54	Spur	72,60	13,20	7,00	100,52
		[Alkalien]											
C.			0,401		0,049	Spur	0,910	—	0,190	77,00	15,45	6,00	100,00.

*) Organische Stoffe.

(1) Arch. Pharm. CXIII, 213. — (2) J. pr. Chem. XC, 467; Jahrb. Min. 1864, 629. — (3) In „Die Umgebung von Teplitz u. Bilin". Prag 1840.

In C. wurde ein Stickstoffgehalt von (
gewiesen.

T. L. Phipson (1) analysirte ein kommendes (näherer Fundort ist nicht a dinhaltiges Bohnerz. Dasselbe bildet rot korngrofse, mit einem thonigen Cement üb von nachstehender Znsammensetzung :

HO	Fe_2O_3	Al_2O_3	VaO_3	PO_5	TiO_2	MgO
12,0	57,5	5,0	1,9	2,2	Spur	0,8

Die harten Körner des Minerals sind $2 Fe_2O_3, 3 HO$; der ganze, etwa 2 pC. be von Vanadinsäure, sowie Phosphorsäure, T findet sich in dem thonigen Ueberzug, wi nimmt als $2 VaO_3, 3 PO_5$, sofern Er beide Aequivalentverhältnifs 2 : 3 fand. Bezüg dinsäuregehaltes verschiedener Thone verg

Rob. Hoffmann (2) analysirte böhmi welche sich A. im Rothliegenden des nordö sporadisch a. im Brandschiefer bei Star b. aus Hsedl bei Rakonitz ebenfalls im Ro im Ackerboden zerstreut finden. Bei K sie in der Kreideformation B.

	KO	NaO	MgO	CaO	Fe_2O_3 [3]	SiO_3 [1]	PO_5	SO_3	CO_2
A. a.	0,98	0,36	1,04	31,85	15,41	0,48	16,85	Spur	8,32
A. b.	0,31		2,09	4,48	57,21	—	4,79	—	8,00
B.	0,49		6,41	34,66	1,00	0,03	18,50	4,48	6,98

nebst Spuren von Fl und 0,05 N in A. a. und Spu

[1] Lösliche. — [2] Unlöslicher Rückstand. — [3] Nebs

In a. 0,05, in b. und B. Spuren von Stickstoff.

---

(1) In der S. 219 angef. Abhandl. — (2) J. p
Jahrb. Min. 1864, 630.

Ch. Sainte-Claire Deville, F. Le Blanc und F. Fouqué (1) haben ihre Untersuchungen der aus Spalten der Lava vom Jahre 1791 bei Torre del Greco während der neueren Eruption vom 8. Decbr. 1861 entweichenden brennbaren Gase fortgesetzt (2). Sie fanden A. an der Meeresküste, B. in 10 bis 20 Meter Entfernung, C. in 200 Meter Entfernung von der Küste in dem im Meerwasser aufsteigenden Gase :

		A.	B.	C.
am 18. Decbr. 1861	CO_2 pC.	—	59,53	—
	$C_2H_4 : H$	—	1 : 2,80	—
	O : N	—	27,16 : 72,84	—
am 23. Decbr. 1861	CO_2 pC.	95,36	38,61	—
	$C_2H_4 : H$	1 : 3,07	1 : 2,60	1,00 : 1.45
	O : N	21,59 : 78,41	25,57 : 74,48	(18,21 : 81,79) ?
am 1. Jan. 1862	CO_2 pC.	95,95	84,72	44,38
	$C_2H_4 : H$	—	—	1 : 2,44
	O : N	—	—	28,70 : 71,30
am 17. Jan. 1862	CO_2 pC.	96,16	—	—
am 27. Jan. 1862	CO_2 „	96,86	88,75	37,36
am 5. Febr. 1862	CO_2 „	97,65	86,00	—
am 7. März 1862	CO_2 „	98,17	—	—

Bezüglich des Verhältnisses der Kohlensäure zur Summe der übrigen Gase wird bemerkt, dafs erstere vom 23. Decbr. 1861 bis zum 7. März 1862 fortwährend an Menge gewachsen ist und die bedeutende Abnahme desselben in dem auf den verschiedenen Stationen A, B und C gesammelten Gase darauf beruhe, dafs das leichtlösliche Gas hier gröfsere Wassersäulen zu durchlaufen hatte. Die Aenderungen des Verhältnisses von $C_2H_4 : H$ an verschiedenen Orten und zu verschiedenen Zeiten wird nicht einer verschiedenen Löslichkeit beider Gase im Wasser, sondern ursachlichen Veränderungen zugeschrieben. Da das aus Spalten der Lava entweichende Gas keinen Sauerstoff enthält, so wird der Sauerstoffgehalt und sein schwankendes Verhältnifs zum Stickstoffgehalt als aus der Verdrän-

(1) Compt. rend. LVI, 1185; Bull. soc. chim. V, 447. — (2) Vgl. Jahresber. f. 1862, 808.

gung des im Wasser aufgelösten Sauerstoffs durch Kohlensäure hervorgegangen angesehen. Emanationen.

J. Lefort (1) hat von J. Laveirière im Krater des Popocatepetl geschöpftes saures Wasser, welches die Condensationsproducte der im Krater und an dessen Wänden auftretenden, z. Th. 94° heifsen Fumarolen (*respiraderos*) aufgenommen, analysirt. Das Wasser ist von suspendirtem Schwefel grünlichgelb und ätzend; es ergab in 100 CC. 0,696 Grm. bis zur Rothgluth erhitzten Rückstand und enthielt, neben Spuren von Kalk, Magnesia, Kieselsäure, Arsen und einer merklichen Menge organischer Substanz, auf 1000 CC. in Grammen :

HCl	SO_3	Al_2O_3	NaO	Fe_2O_3	Summe
11,009	3,643	2,080	0,699	0,081	17,512.

Aufserdem wurde die Gegenwart von Jod, Brom, Ammoniak und Phosphorsäure nachgewiesen. Von der Salzsäure war 1 pC. vom Gewichte des Wassers im freien Zustande vorhanden.

Ch. Sainte-Claire Deville (2) theilt auch, anschliefsend an vorstehende Analyse, die Resultate der Untersuchungen gewisser Condensationsproducte von Fumarolen aus den vulkanischen Gegenden Italiens mit, bei welchen Untersuchungen der Schwefelgehalt in der Form von Schwefelsäure und der Chlorgehalt als Chlorwasserstoff von Lefort bestimmt wurde. A. Saures Condensationsproduct von einer Fumarole am Gipfel des Aetna, grofse Mengen von Schwefel absetzend. B. Aus dem Krater von Vulcano (von denselben Fumarolen, welche Borsäure u. s. w. absetzen). C. Schwefelhaltiges Condensationsproduct der aus einer Spalte am nördlichen Abhange des Kegels von Vulcano strömenden Fumarole. D. a) Condensationswasser der sauren Fumarolen der Lava von 1855 am Vesuv.

(1) Compt. rend. LVI, 909; J. pr. Chem. XCI, 451; J. pharm. [3] XLIII, 483; Arch. ph. nat. XVII, 244; Chem. Centr. 1863, 750. — (2) Compt. rend. LVI, 912; J. pr. Chem. XCI, 451.

Fumarolen. b) Waschwasser von Gefäfsen, welche den trockenen Fumarolen derselben Lava ausgesetzt waren, kaum sauer und mit salpeters. Silberoxyd einen geringen Niederschlag gebend. E. Condensirte saure Dämpfe, welche im J. 1855 und 1856 am östlichen Rande einer im Febr. 1850 auf dem oberen Plateau des Vesuvs entstandenen Spalte ausströmten, a) im Juli 1855 in einer Lösung von Natronhydrat aufgefangen, b) im September 1855 durch Abkühlung erhalten. F. Condensirte Dämpfe von der grofsen Solfatara di Puzzuoli am 31. Juli 1856 aufgefangen in Natronhydrat, a) an der Mündung der grofsen Solfatara, b) an den kleinen Oeffnungen, welche in dem Felsen unmittelbar über der grofsen Solfatara sich befinden. G. An den Wänden der Grotte der grofsen Solfatara von Puzzuoli condensirtes, stark sauer reagirendes Wasser; wird beim Concentriren braun von organischer Substanz. Es enthielten 100 CC. :

	A.	B.	C.	D. a)	D. b)
HCl	1,481 Grm.	0,671 Grm.	0,002 Grm.	10,321 Grm.	0,004 Grm.
SO_3	0,299 „	0,653 „	0,061 „	0,440 „	0,000 „
	1,780 „	1,324 „	0,063 „	10,761 „	0,004 „

	E. a)	E. b)	F. a)	F. b)
HCl	1,289 Grm.	3,541 Grm.	0,279 Grm.	0,068 Grm.
SO_3	0,327 „	0,055 „	0,350 „	0,019 „
	1,616 „	3,596 „	0,629 „	0,087 „

G.

SO_3	HCl	SiO_3	BO_3	NaO	Al_2O_3	CaO, MgO, Fe_2O_3	X*)	Summe
1,7443	1,0298	0,0166	Spur	0,1828	0,4666	Spuren	merkliche Menge	3,4401.

*) Organische Substanz.

Quell-, Brunnen- und Flufswasser. Ueber die Trinkbarkeit des mit verschiedenen organischen und anorganischen Stoffen beladenen Wassers hat Hugueny (1) Seine Ideen dargelegt.

(1) Instit. 1868, 196 u. 277.

Quell-, Brunnen- und Flußwasser.

Rückolt (1) analysirte die Gewässer der Umgebung von Buttstädt. A. Wasser der Quelle auf dem Wege von Buttstädt nach Niederreifsen unweit der Ziegelei, B. das der Niederreifser Quelle, C. das Stiebsdorfer Quellwasser, D. das der Quelle des Seilergrundes, E. Wasser des Klingenteiches, F. das der Quelle auf der s. g. Kunst, G. Wasser des Klefferbrunnens, H. Wasser des Pumpbrunnens auf der Windhebe, I. des Pumpbrunnens auf dem Kuhtanze. Es wurde gefunden in 1000 Thln. :

	A.	B.	C.	D.
CaO, CO_2	0,1541	0,1821	0,1871	0,2007
MgO, CO_2	0,1548	0,0594	0,1187	0,0624
CaO, SO_3	0,0105	0,0070	0,0071	0,0124
NaCl	0,0627	0,0047	0,0076	0,0073
	0,3821	0,2532	0,3205	0,2831.

	E.	F.	G.	H.	I.
CaO, SO_3	1,4581	1,3848	2,0400	2,1888	0,3585
MgO, SO_3	0,4598	0,5164	0,0870	0,0731	—
CaO, CO_2	—	—	—	—	0,0598
MgO, CO_2	0,1816	0,2377	0,2710	0,2186	0,1152
NaCl	0,0196	0,0664	0,3250	0,3151	0,0595
	2,1191	2,2048	2,7230	2,7851	0,5930.

H. Ludwig (2) fand für zwei Quellwasser vom Frauenberge bei Sondershausen (A. untere, B. obere Quelle) nachstehende Bestandtheile in 1000 Th. :

A.		B.	
CaO, CO_2	0,2152	CaO, CO_2	0,2152
MgO, CO_2	0,0856	MgO, CO_2	0,0732
CaO, SO_3	0,0100	MgO, SiO_2	0,0147
KCl	0,0075	KO, SiO_2	0,0039
KO, CO_2	0,0035	KCl	0,0075
Fe_2O_3, Fe_2O_3, MgO, CaO *)	0,0089	CaO, SO_3	0,0100
SiO_2	0,0108	Fe_2O_3, CaO, $MgO + PO_5$	0,0089
		Organ. Subst.	unbest. kleine Menge
Summe	0,3410.	Summe	0,3334.

*) An Phosphorsäure gebunden.

(1) Arch. Pharm. [2] CXV, 205; Chem. Centr. 1864, 239. — (2) Arch. Pharm. [2] CXVI, 1 ff.; Chem. Centr. 1864, 239.

A. enthielt ferner 0,1400 Grm. halbgebundene und 0,0202 Grm. freie Kohlensäure, B. 0,1812 halbgebundene und 0,0423 freie Kohlensäure.

In der Nähe von Odessa geschöpftes Wasser aus dem Dniester ergab bei Dragendorff's (1) unvollständiger (2) Analyse, nach dem Abfiltriren trübender Substanzen, für 10000 Th. (neben Spuren von Ammoniaksalzen, Salpetersäure, Kieselsäure, Eisenoxyd, Thonerde, Mangan und Phosphorsäure) :

CaO,CO_2	CaO,SO_3	MgO,SO_3	MgCl	KCl	NaCl	X*)
1,067	0,238	0,372	0,119	0,142	0,031	0,031.

*) Organ. Subst. und Krystallwasser.

Im Regenwasser von Paris fand Robinet (3) unter den fixen Bestandtheilen vorwaltend Gyps, ungefähr 20 Grm. in einem Cubikmeter Wasser; ferner eine organische Substanz, welche mit salpeters. Silberoxyd dem Wasser eine rothe Farbe ertheilt und sich mit Silber verbunden als ein granatrother Niederschlag zu Boden setzt. Regenwasser.

Im April 1862 unweit der Mündung des Jordan geschöpftes Wasser des todten Meeres ergab, nach einer Analyse von Roux (4), in 100 Th. : Meerwasser.

MgCl	NaCl	CaCl	KCl	MgBr	CaO,SO_3	NH_4Cl	X*)	Verl.	Summe
9,466	6,126	3,152	1,388	0,364	0,058	0,004	0,082	0,010	20,600

*) Kohlens. Kalk, Eisenoxyd und Thonerde.

K. v. Hauer und Horsinek (5) haben die im Salzberge bei Ischl gewonnenen Auslaugungssoolen des s. g. Haselgebirges und die auf der Saline zu Ischl erzeugten Producte analysirt. — Die Lösungen a. vom spec. Gew. 1,2052, b. vom spec. Gew. 1,2154 enthielten : Salzsoolen.

(1) Pharm. Zeitschr. f. Rufsland I, 385. — (2) Auf in geringer Menge vorhandene Körper, sowie auf die gelösten Gase wurde wegen zu geringer Wassermenge nicht reagirt. — (3) Compt. rend. LVII, 493; Instit. 1863, 290; J. pharm. [2] XLIV, 274; Chem. Centr. 1864, 351. — (4) Compt. rend. LVII, 602; Phil. Mag. [4] XXVI, 553; Rép. chim. appliquée V, 483; Chem. Centr. 1864, 852. — (5) Jahrb. d. k. k. geol. Reichsanstalt 4. Heft, XIII, Sitzungsber. S. 6.

	CaO,SO_3	NaO,SO_3	MgCl	NaCl	HO	Summe
a von Hallstadt	0,36	0,44	0,35	25,16	73,74	100,05
b von Ischl . .	1,03	1,72	0,55	24,65	72,92	100,87.

Es enthielt ferner c. das Vorgang-, d. das Mittel-, e. das Nachgangsalz :

	CaO, SO_3	NaO, SO_3	MgCl	NaCl	HO *)	Summe
c	0,58	1,99	0,16	92,43	4,84	100
d	1,16	1,08	0,16	95,85	1,75	100
e	0,14	0,73	0,12	96,89	2,12	100

*) Aus der Differenz.

Die abfallenden Nebenproducte f. Mutterlauge, g. Dörrauswuchs, h. Pfannenstein ergaben :

	CaO,SO_3	NaO,SO_3	MgCl	NaCl	X*)	Fe_2O_3	HO	Summe
f	0,22	1,70	2,01	23,58	—	—	72,48	99,99
g	0,53	4,65	1,86	83,97	—	—	8,99	100,00
h	28,12	37,56	0,47	30,22	0,04	0,13	3,46	100,00.

*) Unlöslicher Rückstand.

Die Soolen reagiren alle gering auf Brom, mehr die Mutterlauge.

Mineralwasser. Deutsche. R. Fresenius (1) untersuchte das Wasser des Kaiserbrunnens und des Ludwigsbrunnens zu Homburg vor der Höhe. Es enthalten nach der Analyse in 1000 Th. A. der Kaiserbrunnen (Temp. 11,4° bis 11,6°; spec. Gew. 1,00827 bei 17°); B. der Ludwigsbrunnen (Temp. 11,9°; spec. Gew. = 1,006944 bei 17°) :

	A.	B.
Chlornatrium	7,17703	5,11920
Chlorkalium	0,25130	0,23551
Chlorlithium	0,01509	0,01036
Chlorammonium	0,01500	0,00511
Chlorcalcium	0,54808	0,46852
Chlormagnesium	0,41962	0,37430
Jodmagnesium	0,00002	0,00001
Brommagnesium	0,00024	0,00056
Salpeters. Kali	—	0,00277
Schwefels. Kalk	0,01540	0,01248
„ Baryt	0,00187	0,00270
Kohlens. Kalk	0,92320	0,79643
„ Magnesia	0,04784	0,02922
„ Eisenoxydul . . .	0,02348	0,01062
Suspendirtes Eisenoxydhydrat	—	0,00201
Kohlens. Manganoxydul . .	0,00154	0,00123
Phosphors. Kalk	0,00055	0,00051
Kieselsäure	0,01481	0,01266
Summe d. fixen Bestandtheile	9,45497	7,08890
Kohlensäure, halbgebunden .	0,44075	0,37023
„ frei	2,76186 1)	2,65344 3)
Schwefelwasserstoff	0,00016 2)	—

1) = 1471,88 CC. — 2) = 1,050 CC. — 3) = 1419 CC.

(1) J. pr. Chem. XC, 36 aus „Analyse des Kaiserbrunnens und des Ludwigsbrunnens zu Homburg v. d. Höhe“, Wiesbaden, 1863; Chem. Centr. 1864, 480.

Mineralwasser. Deutsche.

100 Vol. der frei ausströmenden Gase enthalten :

	CO_2	N	leichter Kohlenwasserstoff	HS	Summe
A.	96,440	3,410	0,150	Spur	100.
B.	94,290	5,646	0,064	—	100.

Beide Quellen enthalten aufserdem spurweise : Strontian, Cäsiumoxyd, Rubidiumoxyd, Thonerde, Nickeloxydul, Kobaltoxydul, Kupferoxyd, Antimonoxyd, Arsensäure, Borsäure, Fluor, flüchtige organische Säuren und nicht flüchtige organische Stoffe.

Ein dickschaliger, körnig-erdiger, grauweifser Absatz aus der Sophienquelle von Petersthal in Baden enthielt nach Nefsler's (1) Untersuchungen :

CaO, CO_2	MgO, CO_2	Fe_2O_3	Al_2O_3	Mn_2O_3	HO*)	X†)	Summe
80,16	1,77	5,37	Spur	Spur	3,67	9,08	100,00.

*) und organische Substanz. — †) Unlöslicher Rückstand (Sand).

Bunsen (2) hat die folgenden Mineralquellen des Grofsherzogthums Baden analysirt : A. Trinkquelle und B. Badequelle von Antogast, C. Trinkquelle, D. Badequelle von Griesbach, E. Schwefelquelle, F. untere Quelle, G. Gasquelle von Freiersbach, H. Sophienquelle, I. Petersquelle, K. Salzquelle von Petersthal, L. Quelle von Sulzbach, M. Leopoldsquelle, N. Wenzelsquelle, O. Josephsquelle, P. Badequelle von Rippoldsau.

(1) Aus F. Sandberger's geol. Unters. d. Sect. Oppenau in Beitr. zur Statistik der inneren Verwaltung des Grofsh. Baden XVI, 29. — (2) Aus F. Sandberger's geol. Beschr. der Renchbäder, Sect. Oppenau in Beitr. z. Statistik d. inneren Verwaltung d. Grofsh. Baden XVI, herausgeg. von dem Handelsministerium, 1863, 16, 22, 29, 38 u. 40.

	A.	B.	C.	D.	E.	F.	G.	H.
Temperatur	8,1° C. bei 12° Luftt.	8,4° C. bei 12° Luftt.	9,4° C. bei 9,8° Luftt.	8,8° C. bei 9,8° Luftt.	8,1°	8,2°	8,7°	8,9°
Spec. Gew.	1,0034	1,0035	1,0047	1,0025	1,002	1,002	1,002	1,0031
bei	10°	10°	26°,6	26,6°	13°	13°	13°	19,5°
Bestandtheile im Ganzen in 10000 Grm.	48,16256	52,2562	55,80654	34,34446	32,1576	46,0376	51,4160	52,998
2fach-kohlens. Kalk	8,56401	9,1272	15,92142	9,29900	5,5940	8,5398	13,6548	13,773
„ Magnesia	5,35418	5,7080	0,91774	0,84490	2,0649	4,7322	5,7549	3,872
„ Eisenoxydul	0,46414	0,3840	0,78151	0,32659	1,0117	0,3826	0,5160	0,440
„ Manganoxydul	Spur	Spur	0,03911	0,02206	Spur	Spur	Spur	Spur
„ Natron	6,48556	7,9852	—	—	0,3991	1,7164	2,0636	0,653
Schwefels. Kalk	—	—	2,86298	2,42541	—	—	—	—
„ Magnesia	—	—	1,93035	0,83714	—	—	—	—
„ Natron	7,29527	7,8050	7,88283	4,49195	2,8119	5,6517	7,5653	6,721
„ Kali	0,74070	0,7346	—	—	0,2882	0,4668	0,6201	0,975
Chlornatrium	0,45926	0,4533	0,11150	0,19284	0,2464	0,4238	0,6507	0,304
Chlorkalium	—	—	0,23225	0,15651	—	—	—	—
Chlormagnesium	—	—	—	—	—	—	—	—
Chlorlithium	—	—	—	—	—	—	—	0,144*)
Thonerde	0,08340	0,0280	0,02945	0,01519	Spur	Spur	Spur	0,033†)
Kieselsäure	0,56855	0,4275	0,45560	0,46237	0,5374	0,7507	0,7956	0,892
Arsens. Salze	Spur	Spur	Spur	Spur	—	—	—	Spur
Phosphors. Salze	0,00930	0,0136	—	—	—	—	—	—
Organ. Substanz	Spur	Spur	Spur	Spur	Spur	Spur	Spur	Spur
Freie CO_2	18,13820	19,5918	24,13478	15,76910	18,6100	23,3578	19,7896	25,180
Sauerstoff	—	—	0,00033	—	—	—	—	—
Stickstoff	—	—	0,00369	—	—	0,0056	0,0054	0,005
1 Liter Wasser enthält bei 0° und 0,76 M. Druck in Cubikcentim.								
Kohlensäure	916,94	990,48	1129,9	790,3	936,6	1125,2	995,8	1268,5
Sauerstoff	—	—	0,023	—	—	—	—	—
Stickstoff	—	—	2,8	—	—	4,5	4,2	3,9

*) Zweifach-kohlens. Lithion. — †) Phosphorsäurehaltig.

	I.	K.	L.	M.	N.	O.	P.
Temperatur	10,3° C.	9,7° C.	—	8,0°	9,8°	10,0°	8,0°
Spec. Gew.	1,0034	1,0034	1,0024	1,0036	1,0034	1,0035	1,0034
bei	26,0° C.	26,6° C.	14,1°	14°	14°	14°	14°
Bestandtheile im Ganzen in 10000 Grm.	56,191	58,459	22,5209	55,781456	51,94774	54,74836	54,910
2 fach-kohlens. Kalk	15,251	15,078	2,6172	19,470	14,541	16,847	16,566
„ Magnesia	4,558	5,840	1,4292	3,760	1,042	0,707	0,733
„ Eisenoxydul	0,461	0,451	0,0999	0,592	1,229	0,514	0,455
„ Manganoxydul	Spur	Spuren	Spur	0,102	0,030	0,043	Spur
„ Natron	0,600	0,366	5,3676	—	—	—	—
„ Lithion	0,060	0,028	Spuren	—	—	—	—
Schwefels. Kalk	—	—	—	0,174	0,576	0,557	0,210
„ Magnesia	—	—	—	0,195	1,822	2,430	1,400
„ Natron	7,902	8,525	7,8688	8,814	10,568	12,130	13,666
„ Kali	0,746	0,785	0,4868	0,358	0,464	0,605	0,675
Chlornatrium	0,395	0,456	1,4897	—	—	—	—
Chlormagnesium	—	—	—	0,437	0,687	0,847	0,603
Chlorlithium	—	—	—	Spur	—	—	—
Thonerde	0,071 [1])	0,035 [1])	Spur	0,026	0,173	0,044	0,046
Kieselsäure	0,904	0,885	Spur	0,863	0,973	0,572	0,568
Arsens. Salze	Spur	Spur	Spur	Spur	Spur	Spur	Spur
Phosphors. Kalk	—	—	0,0391 [2])	0,177	Spur	—	Spur
Organ. Substanz	Spur	Spur	Spur	Spur	Spur	Spur	Spur
Freie CO_2	25,243	26,000	3,1226	20,814	19,796	19,448	19,968
Sauerstoff	—	—	—	0,000456	—	0,00436	—
Stickstoff	—	0,010	—	0,0040	0,02674	—	—
1 Liter Wasser enthielt bei 0° und 0,76 M. Druck in Cubikcentim.							
Kohlensäure	1270,4	1306,5	158,77	1056,31	1006,56	968,86	1015,33
Sauerstoff	—	—	—	0,0818	2,12	0,34	—
Stickstoff	—	7,9	—	—	—	—	—

[1]) Phosphorsäurehaltig. — [2]) Dreibasischer.

Schoof (1) analysirte drei der ach
(Temp. 11,9 bis 12,5°) des Badeorts I
halten 500 CC. Wasser A. des Georgenb
Julianenbrunnens; C. des Wiesenbrunne

	A.	
Spec. Gew. . . .	1,00344	1,(
Zweibasisch-kiesels. Natron . .	70,5	
Chlorcalcium	70,4	1
Schwefels. Kalk	681,9	
Schwefels. Magnesia	118,2	
Kohlens. Magnesia	91,5	
Zweifach-kohlens. Eisenoxydul .	25,5	
Kali, Phosphors., Bors., Jod, Brom	Spur	
Summe	1008,0	1
Schwefelwasserstoff	4,4 (29,083 CC.)	(25,(

R. Kemper (2) untersuchte A. d
Salzquelle bei Essen in Hannover und B
halb derselben abgesenkten, 116 Fufs t
Es enthielten 1000 Th. :

	A.
Spec. Gew.	1,009
Chlornatrium	12,31
Chlormagnesium	0,60
Brommagnesium	Spure
Chlorcalcium	0,09
Schwefels. Kalk	0,12
Schwefels. Kali	0,09
Zweifach-kohlens. Magnesia . . .	Spure
" " Strontian . . .	Spure
" " Kalk	0,28
" " Manganoxydul .	Spure
" " Eisenoxydul . .	0,01
Phosphors. Kalk	Spure
Kieselerde	0,00
Organ. Substanzen	Spure
Summe (3)	13,50
Freie Kohlensäure	0,06

(1) Chem. Centr. 1863, 382 aus des Verf. Ina
(2) Chem. Centr. 1863, 1071 aus Arch. Pharm. [2]
Salpetersäure und Lithion wurden nicht im Was
und Rubidium nicht gesucht.

Mineralwasser. Deutsche.

C. Schaeffer (1) analysirte das Wasser des eine Stunde südlich von Trier gelegenen Matheiser Sauerbrunnens. 1 Quart des Wassers enthielt in Granen :

Kohlens. Eisenoxydul	1,829	Chlornatrium	1,010
„ Kalk	4,096	Thonerde	0,318
„ Magnesia	0,498	Kieselsäure	0,197
„ Natron	1,957	Organ. Stoffe	0,417

Kohlensäure 35 Cubikzoll bei 16°.

F. Schulze (2) fand in einem Pfund (= 8250 Gran) des Wassers der Stahlquelle zu Doberan in Granen (neben 46,7 CC. freier Kohlensäure) :

Kohlens. Eisenoxydul	0,5370	Chlornatrium	0,3456
„ Kalk	2,0359	Kieselsäure	0,0057
„ Magnesia [1])	0,2145	Thonerde [3])	0,0478
2fach-kohlens. Natron	0,3620	Organ. Substanz [4])	0,3373
Kiesels. Natron	0,1542	Summe	4,7222
2fach-kohlens. Kali [2])	0,6822		

[1]) nebst MnO. — [2]) mit Spuren von LiO. — [3]) phosphorsäurehaltig. — [4]) mit Spuren von schwefels. und salpeters. Ammoniak.

Das 11°,2 warme Wasser der Soolquelle von Heldrungen in Thüringen ergab bei einer Analyse von L. F. und G. Bley (3) in 10000 Gewichtstheilen :

Chlornatrium	100,781	Schwefels. Kalk	3,259
Chlorcalcium	4,613	Eisenoxyd	0,224
Chlorlithium	0,010	Kohlens. Kalk	0,736
Chlormagnesium	1,869	Schwefels. Strontian	Spur
Brommagnesium	0,011	Summe	111,503

100 Gewichtstheile des 18°,7 warmen Soolwassers von Frankenhausen in Thüringen ergaben bei A. Kromayer's (4) Untersuchung das spec. Gew. = 1,2043 und (neben Spuren von Chlorcäcium und Phosphorsäure) die Zusammensetzung :

(1) Jahresber. d. Gesellsch. f. nützliche Forschungen zu Trier über d. Jahre 1861 u. 1862, 117. — (2) Arch. Pharm. [2] CXVI, 176; hier aus Arch. d. Balneolog. von Spengler I, 1862, 96. — (3) Arch. Pharm. [2] CXV, 1; Chem. Centr. 1864, 223. — (4) Arch. Pharm. [2] CXIV, 219; Chem. Centr. 1863, 1023.

Chlornatrium	24,967	Schwefels. Ka	
Chlorlithium	0,001	„ Nat	
Chlormagnesium . . .	0,346	„ Str	
Eisen- und Aluminium-chlorid	0,009	„ Ka	
		Kohlensäure	
Brommagnesium . . .	0,001	Summe . .	

Eine Mutterlauge dieses Wassers vo
Gew. ergab einen Bromgehalt von 0,00
Pfund derselben konnten 12 Gran Chlorcä
werden, während Rubidium darin nicht na

Das Wasser der Therme von Wildbad-
F. Ullik (1) analysirt worden. Es zeigte
von 47°,8, ein spec. Gew. = 1,000335 und
Spuren von Rubidium, Cäsium (2), Man
Fluor, Titansäure und Arsen) in 10000 Th

Schwefels. Kali . . .	0,135	Kohlens. Mag	
„ Natron . .	2,085	„ Eise	
Chlornatrium	0,428	Phosphors. T	
Chlorlithium	0,027	Kieselsäure .	
Kohlens. Kalk	0,195	Summe . .	

F. Podzimek und J. Travniczel
Wasser der Schwefelwasserstoffquelle im Sa
(bei Wien) untersucht. Die Temperatur d
(27. März 1863) bei einer Lufttemperatu
einer Tiefe von 4 bis 5 Fufs = 33,6
10000 CC. des Wassers enthielten (neb
Phosphorsäure) :

a. fixe Bestandtheile :

Schwefels. Kalk . . .	9,322	Kohlens. Kal	
Schwefels. Strontian .	0,153	Kohlens. Mag	
Schwefels. Kali . . .	0,447	Kohlens. Nat	
Schwefels. Natron . .	1,559	Eisenoxyd .	
Chlornatrium	3,539	Thonerde .	
Chlorlithium	0,029	Kieselsäure .	
Chlormagnesium . .	2,146	Summe . .	

(1) Wien. Acad. Ber. XLVIII (2. Abth.), 271;
464. — (2) Bezüglich der von Ullik angewandt
Cäsium aus gröfseren Mengen des Wassers darzustell
zur Abhandl. — (3) Wien. Acad. Ber. XLVIII (2.
Centr. 1864, 399.

b. flüchtige Bestandtheile :

Kohlensäure halbgebund.	Kohlensäure frei	Schwefelwasserstoff	Organ. Subst.	Summe
0,690	0,628	0,1246	0,392	1,8296.

100 Vol. der in der Quelle aufsteigenden Gase A. und 100 Vol. der im Wasser absorbirten Gase B. (bei 1 Meter Druck auf 1000 CC. Wasser 90 CC. betragend) enthalten :

	Kohlensäure	Schwefelwasserst.	Sauerst.	Wasserst.	Stickst.	Summe
A.	1,03	0,69	—	2,44	95,84	100.
B.	37,20	6,17	3,32	0,26	43,05	100.

Daubrawa (1) fand in 10000 Theilen des Wassers A. der alten und B. der neuen Quelle bei Johannesbrunn in der Nähe von Wigstadl und Troppau :

	A.	B.
Temperatur . . .	8°,75	10°
Spec. Gew. bei 18°,7	1,000548	1,00167
Schwefels. Kali	0,2591	0,1775
Chlorkalium	0,0018	0,0054
Kiesels. Kali	0,0137	0,1010
„ Natron	0,0493	0,0160
Phosphors. Natron	0,0075	0,0112
Kohlens. Natron	0,9269	0,8599
„ Ammoniak	Spur	0,1240
„ Kalk	3,5047	4,5625
„ Magnesia	0,8694	0,1678
„ Eisenoxydul . . .	0,5622	0,6054
Org. Stoffe, N-haltig { in Wasser lösl.	1,0687	4,3880
Org. Stoffe, N-haltig { in Wasser unlösl.	1,4640	2,0980
Freie Kohlensäure	26,8142	23,3077
	35,5425	37,4244.

Beide Quellen enthalten auch Spuren von Manganoxydul, A. auch von Lithion und Nickeloxydul.

Nach J. Redtenbacher (2) sind in 10000 Theilen Wasser des Johannisbades enthalten :

(1) Vierteljahrsschr. pr. Pharm. XII, 481. — (2) Aus Cannstatt's Jahresber. über d. Fortschr. d. Pharm. u. verw. Wissensch. in Arch. Pharm. [2] CXIV, 274.

Schwefels. Kali . . .	0,01581	Kohlens. Mang	
Schwefels. Natron . .	0,19668	Kohlens. Mag	
Chlornatrium	0,04680	Kieselsäure	
Kohlens. Natron . .	0,40694	Organische Su	
Phosphors. Natron . .	0,03791	Verlust	
Kohlens. Kalk . . .	0,71462		
Kohlens. Strontian . .	0,00322	Halbgebunden	
Kohlens. Eisenoxydul .	0,00642		

Ragsky (1) hat das Wasser des Carl
analysirt und ist zu Resultaten gelangt, w
meinen auffallend mit den von Berzeliu
nen übereinstimmen. Die Analyse ergab in
theilen :

Schwefels. Kali . . .	0,1636	Kohlens. Stro	
Schwefels. Natron . .	2,3721	Kohlens. Mag	
Kohlens. Natron . .	1,3619	Phosphors. Th	
Chlornatrium	1,0306	Kohlens. Eise	
Kohlens. Kalk . . .	0,2978	Kohlens. Mang	
Fluorcalcium	0,0036	Kieselsäure .	
Phosphors. Kalk . .	0,0002	Summe . . .	

O. L. Erdmann (3) knüpft an diese
Betrachtungen über den Kaligehalt des
Berzelius konnte im Wasser selbst kei
während Er im Sprudelstein *Fluorkieselka*
Später fand Göttl (1856) im Sprudel 1,22
Kali in 1000 Grm. Wasser und jetzt auch
oben notirte Quantität. Erdmann schli
ein Schwanken des Kaligehaltes im Spru
erhielt auch beim Auflösen einer (aus ein
lung stammenden) Probe des Sprudelstein
einen Rückstand von Fluorkieselkalium, wel
felsäure Fluorwasserstoff entwickelte, mi

(1) Aus der Festgabe für die Carlsbader Naturfor
1862. „Carlsbad, Marienbad, Franzensbad und ihre Um
in J. pr. Chem. LXXXVIII, 378; Chem. Centr. 1863,
1863, 600. — (2) Gilb. Ann. (1823) LXXIV, 113. —
LXXXVIII, 378 u. LXXXIX, 185.

Mineralwasser. Deutsche.

blauen Glases vor der Bunsen'schen Gasflamme deutlich auf Kali reagirte und außerdem noch mit Chlorplatin Kaliumplatinchlorid lieferte. Eine andere Probe jedoch (mehrere Pfunde) in Salzsäure gelöst gab ein abweichendes Resultat. Der gelatinöse Rückstand liefs unter dem Mikroscope ein Aggregat von Krystallnadeln erkennen, welches ebenfalls mit Schwefelsäure Fluorwasserstoff entwickelte, enthielt jedoch *kein* Kali, sondern *neben viel Kalk nur Natron*. Er war also ein Gemenge von Kieselfluornatrium neben viel Fluorcalcium.

A. Felix (1) hat eine bei Csíz im Gömörer Comitate neu aufgefundene Soolquelle chemisch untersucht. Das Wasser, welches beim Schöpfen einen chlorähnlichen Geruch wahrnehmen liefs, enthielt in 100 Gewichtstheilen :

Gesammtmenge fester Bestandtheile .	1,980400.	Kohlens. Kalkerde .	0,012107
		Kohlens. Magnesia .	0,065462
Chlornatrium . . .	1,733870	Kohlens. Eisenoxydul	0,000699
Chlorkalium . . .	0,042834	Kiesels. Thonerde .	0,012475
Chlorcalcium . . .	0,073392	Phosphors. Kalk . .	0,001616
Chlormagnesium .	0,077466	Schwefels. Natron .	0,002417
Jodmagnesium . .	0,009180	Kieselsäure . . .	0,002126
Brommagnesium . .	0,000414	Organische Substanz	0,000776
Chlorammonium . .	Spuren	Summe	1,974834.
Ferner : Quellsäure und Verlust			0,005566
Halbgebundene und freie Kohlensäure			0,009092.

Slavonische.

A. Kauer (2) analysirte die Lippiker jodhaltigen Natronquellen, welche $\frac{1}{2}$ Stunde vom Orte Lippik in Slavonien im Thale des Pakraflüfschens entspringen, und zwar A. das Wasser des Csardakenbades von 42°,5; B. das des Bischofsbades 47°,5; C. des allgemeinen Bades 45° und D. des Extrabades 31°. 10 Liter des Wassers enthielten :

(1) Jahrb. d. k. k. geol. Reichsanstalt XIII, Nr. 4, 533. — (2) Aus Wien. Acad. Ber. XLVII (2. Abth.), 101 in Chem. Centr. 1868, 607.

	A.	B.
Schwefels. Kali	1,930	1,964
Schwefels. Natron . . .	2,134	2,130
Chlornatrium	6,566	6,522
Jodnatrium	0,040	0,039
Kohlens. Natron . . .	12,040	12,312
Kohlens. Magnesia . .	0,550	0,522
Kohlens. Kalk	1,324	1,250
Eisenoxyd und Thonerde	0,033	0,050
Kieselsäure	0,500	0,475
Lithion		qualitativ nach
Summe d. fixen Bestandth.	25,117	25,264
Kohlensäure, gesammte .	14,960	13,530
Ganz und halbgebundene	11,744	11,870
Freie Kohlensäure . .	3,216	1,660

Im entweichenden Gase waren entha

Kohlensäure	
Stickstoff	
Schwefelwasserstoff	

H. F. Kuijper (1) analysirte W Brunnen der Colonie Veenhuizen. Bei s Farbe war das Wasser ohne besondere wickelte beim Erhitzen so wenig Gas, d stimmt werden konnte und besafs ein 1,00064 bei 14,5°. Es enthielten 10 Liter

Chlor	0,1945	Magnesium
Schwefelsäure	0,1404	Calcium .
Phosphorsäure	0,0065	Eisenoxyd u
Kieselsäure	0,0115	Organische
Natrium	0,0700	Anorganisch
Kalium	0,0029	Suspendirte

P. J. Maier (2) analysirte A. das tesischen Brunnens in der Kampong Pasa rang und B. Wasser aus dem Bohrbrunn Ringmauer des römisch-katholischen Waise rang. 100 Grm. Wasser enthielten :

(1) Scheik. Onderz. III. deel, tweede stuk, Onder kundig Tijdschrift voor Nederlandsch Indië, Deel

Mineralwasser. Niederländisch-Indische.

	A.	B.
Kohlens. Natron	0,02275	0,02191
Kohlens. Kalkerde	0,00290	0,00211
Kohlens. Magnesia	0,00057	0,00059
Schwefels. Kali	0,00137	0,00508
Schwefels. Natron	0,00463	0,00103
Chlornatrium	0,01334	0,00785
Chlormagnesium	Spur	0,00181
Kieselsäure	0,00096	0,00175
Thonerde mit Spuren von Eisenoxyd . .	—	0,00058
Summe . . .	0,04652	0,04219.
Kohlensäure und organ. Stoffe	unbestimmt	unbest.
Schwefels. Kalk, Ammoniak, Phosphorsäure, Schwefelwasserstoff u. s. w.	Spuren	Spuren.

P. J. Maier (1) analysirte zwei Mineralwasser, welche in der Nähe der Kampong Tjablong, am linken Ufer des Flusses Tjie-Bago (Niederländisch Indien) aus Trachyt nebeneinander hervorbrechen. A. Den sogenannten Kalkbrunnen; Temperatur = 37°,5, spec. Gew. = 1,0014 bei 26,5°. B. Den sogenannten Stahlbrunnen; Temperatur = 40°, spec. Gew. = 1,0012 bei 26,5°. 100 Gewthle. Wasser enthielten :

	A.	B.
Kohlens. Natron	0,02075	0,02822
Kohlens. Kalkerde	0,01803	0,01167
Kohlens. Magnesia	0,00904	0,01399
Kohlens. Eisenoxydul . . .	—	0,00127
Schwefels. Kali	0,00432	—
Chlornatrium	0,03184	0,03047
Chlorkalium	0,00524	0,00446
Kieselsäure . . . . . . , .	0,01213	0,01399
Thonerde	0,00036 (Thonerde und Eisenoxyd)	0,00069
Eisenoxyd		—
Summe . . .	0,10170	0,10476
Kohlensäure	unbestimmt	unbest.
Schwefelwasserstoff	Spur	Spur
Organ. Materie und Phosphorsäure	Spur	Spur

(1) Natuurkundig Tijdschrift voor Nederlandsch Indië, Deel XXIV, 429.

A. Scharlée (1) untersuchte neunun
sersorten der Residentschaft Pekalongan in
Indien, jedoch wesentlich qualitativ.

Die geognostischen, technischen und cl
hältnisse der Thermen von Bourbonne-les-
dissement de Langres, Haute-Marne) sind
fassenden Abhandlung ven Drouot (2) zu
worden.

J. Nicklès (3) bemerkt, dafs das Min
Vittel in den Vogesen ärmer an Fluor u
als das des benachbarten Contrexéville sei.

In den beiden Quellen „Duhamel" und
zu Sail-lès-Châteaumorand (Loire) wies J
einen Gehalt von Cäsium und Rubidium na

A. Béchamp (5) hat das Wasser d
Boulou im Departement der östlichen Pyre
Die Temperatur desselben ist 17,5°, das
1,0052 bei 15°. Es hinterläfst beim Eindam
bei 130° getrockneten Rückstand. 1000 CC
enthielten :

Kohlensäure	5,50170	Kalkerde . .	
Schwefelsäure . . .	0,00520	Magnesia . .	
Salpetersäure . . .	Spur	Thonerde . .	
Arsensäure	Spur	Eisenoxydul .	
Phosphorsäure . . .	0,00087	Manganoxydul	
Borsäure	Spur	Kupferoxyd .	
Kieselsäure	0,07850	Kobalt u. Nicke	
Chlorwasserstoff . . .	0,54950	Schwefels. Bar	
Kali	0,04189	Organische Sul	
Natron	1,84172	Summ	
Lithion	Spur		

(1) Natuurkundig Tijdschrift voor Nederlandsch I
257 ff. — (2) Ann. min. III, 1 ff. — (3) J. pharı
(4) J. pharm. [3] XLIV, 276. — (5) Compt. rend.
1863, 246; J. pr. Chem. XC, 64; Chem. Centr. 186

Mineral-wasser.

Nach einer Analyse des Mineralwassers von Dinan (Côtes-du-Nord) von Malaguti (1) enthält dieses im 1 Liter (bei 15°) :

Schwefels. Kalk	0,005416
Schwefels. Magnesia	0,000924
Schwefels. Kali	0,002950
Chlornatrium	0,032890
Chlorkalium	0,013030
Zweifach-kohlens. Natron	0,055033
" " Kalk	0,026040
" " Magnesia	0,004119
" " Eisenoxydul	0,013813
" " Manganoxydul	0,002732
Kiesels. Magnesia, suspendirt	0,018059
Phosphors. Eisenoxydul	0,000150
Arsens. Eisenoxydul	0,000078
Kieselsäure	0,001834
Freie Kohlensäure	0,059096
Stickstoffhaltige organ. Substanz	0,002600
Lithion (im Spectrum nachgewiesene)	Spuren
Summe	0,238764.

Italienische.

Or. Silvestri (2) hat die beiden Mineralquellen des Monte-Catino im Toskanischen, nämlich A. die Nuova acqua dell' oliva und B. die Acqua del salute analysirt. 1000 Gewthle. enthielten :

	A.	B.
Festen Rückstand	9,9150	9,5685
Zweifach-kohlens. Kalk	0,3228	0,2007
" " Magnesia	0,1126	0,1240
" " Eisenoxydul	0,0086	0,0000
Schwefels. Kalk	0,3252	0,6960
" Kali	0,0787	0,1193
" Natron	2,8298	0,0000
Chlornatrium	6,2109	8,3489
Chlormagnesium	0,1258	0,1697
Bromüre, Jodüre, Fluorüre	Spur	Spur

(1) Bull. soc. chim. V, 456; J. pharm. [3] XLIV, 381; Chem. Centr. 1864, 575. — (2) Aus : Rendi-conto de' lavori eseg. nel lab. di chim. di Pisa III, 37, 1863 in J. pharm. [3] XLV, 107.

Ausführliche und umfassende chemische Untersuchungen der Brunnen- und anderer Wasser in und um Dorpat hat C. Schmidt (1) ausgeführt.

Meteoriten. Allgemeines. Einen auf die Fallzeit gegründeten Beweis des kosmischen Ursprungs der Sternschnuppenschwärme bespricht H. A. Newton (2).

J. F. Julius Schmidt (3) macht in einem Sendschreiben an Haidinger Mittheilungen über ein von Ihm am 18. Oct. 1863 zu Athen theilweise teleskopisch beobachtetes glänzendes Meteor, wozu Haidinger (4) noch einige Bemerkungen liefert.

Reinhold v. Reichenbach (5) stellt in allgemeinerer und exacter Form Betrachtungen an über die Erzeugung von Wärme und Licht, so wie über das Phänomen des Zerplatzens der Meteoriten, wenn sie die Atmosphäre mit planetarischer Geschwindigkeit durchziehen. Er schliefst, dafs (wenn man mit M die Masse eines Meteoriten, mit V seine relative kosmische Geschwindigkeit beim Eintritt in die Atmosphäre und mit g die Beschleunigung der Schwere in der Nähe der Erdoberfläche bezeichne, dagegen mit v die durch den Luftwiderstand erzeugte geringere Geschwindigkeit an einem Orte in der Atmosphäre) die mechanische Wirkungsgröfse W, welche lediglich zur Compression der im Wege liegenden Luftsäule verwendet worden sei, sich aus der Differenz der lebendigen Kräfte

(1) Die Wasserversorgung Dorpat's, eine hydrologische Untersuchung. Dorpat 1863; besonderer Abdruck aus dem Archiv für die Naturk. Liv-, Esth- und Kurlands [1] III, 205-420. — (2) Sill. Am. J. [2] XXXVI, 145. — (3) Wien. Acad. Ber. XLVIII (2. Abth.), 551. — (4) Ebendas. 559. — (5) Pogg. Ann. CXIX, 275.

derselben Masse an jenen verschiedenen Orten ergebe. Allgemeines.
Es findet sich demnach für diese Wirkungsgröfse :

$$W = M\frac{V^2}{2g} - M\frac{v^2}{2g} = M\left(\frac{V^2 - v^2}{2g}\right)$$

oder für das mechanische Wärmeäquivalent derselben (wenn die Wirkungsgröfse Einer Wärmeeinheit $k = 424$ Meter Kilogrm. angenommen wird) :

$$\frac{W}{k} = \frac{M}{k}\,\frac{(V^2 - v^2)}{2g} = w.$$

Um die Intensität auszudrücken, welche diese Wärmequantität w in den bei der Entwickelung derselben betheiligten Massen erzeugt, setzt Reichenbach zunächst voraus, dafs die ganze Menge von Wärme sich in der comprimirten Luftsäule und dem Meteoriten theile und beide auf gleiche Temperatur T bringe, so dafs, wenn s die spec. Wärme der Meteoritenmasse M, wenn ferner $s_,$ die der Luftsäule vom Gew. L ausdrückt :

$$\frac{M}{k}\cdot\frac{(V^2 - v^2)}{2g} = sMT + s_,LT \text{ oder } T = \frac{M(V^2 - v^2)}{2gk(Ms + Ls_,)}\,{}^{\circ}\,C \text{ ist;}$$

oder, wenn darin für L der Ausdruck a f $\lambda_{,,}$ in welchem a der Weg, welchen der Meteorit innerhalb der Atmosphäre bereits durchlaufen hat und $\lambda_,$ die mittlere Dichte der Luft in diesem Raume, f der gröfste Querschnitt des Meteoriten ist, mit dem Bemerken substituirt wird, dafs der Weg a, welcher von einer Masse M vom Querschnitt f innerhalb einer Atmosphäre von mittlerer Dichte $\lambda_,$ zurückgelegt wird, auch durch die Formel :

$$a = \frac{2M}{\varphi f \lambda_,}\,.\,\log\text{ nat }\frac{V}{v},$$

(wobei φ den Coëfficienten bedeutet, mit welchem der Querschnitt f zu multipliciren ist, um den Widerstand auf irgend eine krumme Oberfläche zu reduciren) ausgedrückt werden kann, so wird

$$T = \frac{V^2 - v^2}{2gk\left(s + \frac{2s_,}{\varphi}\log\text{ nat }\frac{V}{v}\right)}\,{}^{\circ}\,C.$$

Allgemeines. In diesem Ausdruck erscheint die erreichte Temperatur unabhängig von der Masse des Meteoriten, aber bedingt durch den Verlust an seiner planetarischen Geschwindigkeit.

An speciellen Beispielen erörtert Reichenbach, daſs die bei Meteoritenfällen beobachteten Wärme- und Lichterscheinungen in dem Widerstande der atmosphärischen Luft allein schon ihre völlig ausreichende Erklärung finden; selbst dann noch, wenn das Meteor ohne Steinfall die oberen Regionen der Atmosphäre durchzieht. Aus Seinen Untersuchungen über ein Maximum der Wärme- und Lichteffecte (indem Er jenen Ausdruck für T nach v differentiirt) gelangt Er zu dem Resultate, daſs die Temperatur des Meteoriten am höchsten ist, wenn seine Geschwindigkeit fast auf die Hälfte (der ursprünglichen, vor dem Eintritt in die Atmosphäre gehabten) gesunken; ferner, daſs die Temperatur anfangs rasch steigt, um gegen das Ende der Bahn durch die Atmosphäre kurz vor dem Herabstürzen des Steins etwa auf $^1/_4$ des Temperaturmaximums zu sinken.

Im Gegensatz zu diesen für die Temperaturintensität günstigsten Voraussetzungen, führt Reichenbach seine Rechnungen auch für den entgegengesetzten Fall durch, und zwar, indem Er annimmt, daſs die durch rasche Compression der Luftmassen entstehende Wärme in Folge höchst lebhafter Ausstrahlung fortwährend eben so schnell verloren gehe, als sie von Neuem erzeugt werde. Er gelangt so und mit Rücksicht auf die am Erdboden und in der Höhe des Meteors stattfindenden Temperaturdifferenzen zu einer Gleichung, aus welcher folgt, daſs die *momentan* erzeugte meteorische Temperatur fast allein von der kosmischen Geschwindigkeit abhängt und ganz unabhängig von der veränderlichen Dichte der oberen Luft ist, so daſs es fast gleichgültig wird, ob sich der Meteorit in einer höheren oder niedrigeren Luftschicht fortbewege, es nur darauf ankommt, in *welchem Verhältnisse* ein gewisses Luftvolum verdichtet werde, nicht aber, *welchen Dichtig-*

keitszustand es ursprünglich gehabt hab
stimmte Temperaturerhöhung momentan
bracht werde.

Daran knüpft Reichenbach noc
über die bei Beobachtung von Meteoritenf
optischen Täuschungen, wie durch Ver
Verbrennung von durch starken Luftdruck
peratur zerstreute Massentheilchen des
Phänomen umfangreicher erscheine, als
Steine ihren Dimensionen nach *a priori* s

Das Zerplatzen von Meteorsteinen be
Reichenbach einfach durch den Luft
chen sie beim Durchgang durch die Atmo
tarischer Geschwindigkeit erleiden. Er
wenn man eine Geschwindigkeit des Me
Meilen pro Sec. in einer Luftschicht vo
der Luft am Erdboden voraussetzt (wie
Höhe von 2,4 Meilen wirklich vorhande
druck gegen den Meteoriten für den Qua
ner betragen würde, und dafs unter solch
die Annahme, dafs ein Steinmeteorit im
einer Höhe von 1 bis 2 Meilen über d
zu zerplatzen pflegt, während Meteoreisen
Verhältnissen als Ganzes zur Erde gela
wahrscheinliches in sich einschliefse.

Ueber die Bedeutung des Studiums d
Allgemeinen hat sich N. St. Maskel
sprochen. Derselbe (2) beschreibt auch
fall von Butsura in Indien vom 12. M
5 Steine an vier verschiedenen Localität
zar, Piprassi, Chireya und Bulloah an d
des Gundukflusses, zweiundvierzig Meilen

(1) Phil. Mag. [4] XXV, 46; auch Sill. Am. J
(2) Ebendas. 50.

Allgemeines. Goruckpur) fielen, welche im Britischen Museum aufbewahrt werden.

Maskelyne (1) giebt ferner auch Beschreibungen der Meteoriten von Perth, Parnallee, Durala, Nellore, Dhenagur, Mhow, Moradabad, Pawlograd, Pleskowitz und Wiborg; ferner (2) von denen von Khiragurh und Manegaum.

Nachrichten über den am 3. Febr. 1860, 15 Minuten vor Mittag in der Nähe von San Giuliano vecchio bei Alessandria geschehenen Meteoritenfall (3) giebt auch A. Schrauf (4).

Das im vorigen Jahresbericht S. 825 bereits angekündigte Verzeichnifs der im mineralogischen Museum der Universität zu Berlin enthaltenen Meteoriten hat G. Rose (5) auch in erweiterter Form mit den bis Ende Februar 1863 aufgenommenen Erwerbungen veröffentlicht.

Bezüglich Auerbach's (6) Mittheilungen über die chemische Untersuchung der Meteoriten von Tula vergl. Jahresbericht f. 1862, 831.

Untersuchung einzelner Meteoriten. In Europa gefallene.

Wöhler und W. Wicke (7) beschreiben eine fast 82 Pfund schwere, unregelmäfsig polyëdrische Meteoreisenmasse, welche in einem Sandsteinbruche auf dem Bückeberge bei Oberkirchen (Schaumburg) 15 Fufs tief unter der Oberfläche und 10 Fufs oberhalb der Sandsteinbänke gefunden wurde. Eine angeschliffene und polirte Fläche zeigte nach dem Anätzen die Widmannstätten'schen Figuren von grofser Auszeichnung. Die Oberfläche ist stark in braunes und schwarzes Eisenoxydhydrat umgewandelt und überall schwitzen aus derselben Tropfen von

(1) Phil. Mag. [4] XXV, 437. — (2) Ebendas. XXVI, 134. — (3) Vgl. Jahresber. f. 1862, 828. — (4) Pogg. Ann. CXVIII, 361. — (5) Ebendas. 418. — (6) Ebendas. 363. — (7) Nachr. v. d. Georg-Augusts-Univ. u. d. k. Gesellsch. d. Wissensch. zu Göttingen 1863, 364; Pogg. Ann. CXX, 509; Ann. Ch. Pharm. CXXIX, 221; Chem. Centr. 1844, 224; Bull. soc. chim. VI, 139.

Eisenchlorür, stellenweise auch an der Luft tief grün bleibende Tropfen von Nickelchlorür aus. Auf der Schnittfläche wurden längliche Körper von Schwefeleisen und schwarze, nicht metallglänzende Punkte von (wahrscheinlich) Chromeisenstein, wie auch im reflectirten Sonnenlichte glänzende parallele Linien bemerkt. Dieses Meteoreisen verhält sich ganz passiv, reducirt nach Tagen noch kein Kupfer aus dessen Salzen und löst sich langsam und ohne Rückstand in Salzsäure. Das spec. Gew. beträgt 7,12. Die Analyse ergab : Untersuchung einzelner Meteoriten.

Fe	Ni + Co	P	Summe
90,95	8,01	0,64	99,60.

Ueber den um die Mitte Juli 1766 gefallenen Meteoriten von Albareto im Modenesischen, welcher von Dominico Troili zuerst beschrieben (1766), später (1798 und 1819) von Chladni, von Ende (1804) und (1819) auch von D. Brewster erwähnt wird, und von welchem 1862 Hoernes eine 13,31 Grm. schwere Probe des im Museum der Universität zu Modena aufbewahrten Stückes erhielt, hat Haidinger (1) Mittheilungen gemacht. Das Stück ist von tuffartiger Beschaffenheit, von dunkelgrauer Farbe nnd schliefst zahlreiche kugelige Concretionen von graulichgrüner Farbe (wie Chladnit von Bishopville oder Piddingtonit von Stralka) und solche von dunkelgrauer bis schwarzer ein. Metallisches Eisen und Schwefeleisen (2) sind sichtlich durch die Masse zerstreut, und geben dem Stein Aehnlichkeit mit dem von Benares, Trenzano oder Weston. Das spec. Gew. fand Haidinger = 3,344 (15° R.).

(1) Instit. 1863, 272. — (2) Haidinger nennt das in Meteoriten vorkommende Eisensulfuret „Troilit“ und characterisirt es folgendermaßsen: Es ist amorph, in der Grundmasse der Meteoriten eingesprengt, von Metallglanz und broncefarben, von schwarzem Strich, einer Härte = 4,0 und vom spec. Gew. 4,5 bis 4,6. Zusammensetzung : FeS (über die Zusammensetzung dieses Körpers vgl. Rammelsberg's Untersuchungen Jahresber. f. 1862, 194).

Unter-suchung einzelner Meteoriten.

Nach Mittheilungen Grewingk's berichtet G. Rose (1) über zwei Meteoritenfälle. Der eine, am 2. Juni 1863, Morgens 7 Uhr beobachtete, geschah unter Brausen und heftiger Detonation auf dem Gute Buschhof bei Jacobstadt in Kurland und lieferte einen $12^1/_2$ Russ. Pfund schweren Stein, welcher $1^1/_2$ Fufs tief in den Boden eingeschlagen war und Aehnlichkeit mit dem 1855 auf der Insel Oesel gefallenen zeigt. — Der zweite ereignete sich am 8. Aug. 1863 Mittags $12^1/_2$ Uhr beim Pastorat Pillistfer im Fellinschen Kreise Nord-Livlands an acht verschiedenen Punkten. (Kurla-Krug und Heuschlag des Ankomagesindes auf dem Gute Cabbàl, Badstube Pöllenikko, Gesinde Takki, Hofsfeld des Gutes Wolmarshof (2 Steine), Dorf Unnakfer und Gesinde Wahhe). Von den gefallenen Steinen sind bis jetzt drei aufgefunden, nämlich 1) der Ankoma-Stein von 28,77 Pfund absolutem und 3,663 spec. Gew., mit matter und dünner schwarzer Rinde, 2) der Kurla-Stein mit ähnlicher Rinde wie der vorige, von 16,79 Pfund absolutem und 3,620 spec. Gew. und 3) der Wahhe-Stein mit glänzender irisirender Rinde mit gegen $^1/_2$'' tiefen Löchern und von 3,626 Pfund absolutem und 3,565 spec. Gew.

Auch will man zwölf Meilen weiter südlich vom Dorfe Unnakfer am 8. Aug., 1 Uhr Mittags beim Schlosse Ermes zwei Meteoriten ohne Geräusch in den Awoting-Moor haben einschlagen sehen, worüber weitere Mittheilungen fehlen.

Haidinger (2) giebt weitere Nachrichten über den Meteoriten von Bachmut (3) mit der Bemerkung, dafs das von R. P. Greg in der Allan'schen Sammlung bemerkte und von diesem dem Wiener Hof-Mineraliencabinet mit-

(1) Berl. Acad. Ber. 1863, 441; Pogg. Ann. CXX, 619. — (2) Wien. Acad. Ber. XLVI (2. Abth.), 307. — (3) Vgl. Jahresber. f. 1862, 830. Wöhler's Untersuchungen dieses Meteoriten sind auch ausführlich in Wien. Acad. Ber. XLVI (2. Abth.), 302 enthalten.

getheilte Stückchen von 11,485 Grm., für welches Dieser den 19. Mai 1826 als Datum des Falles angegeben und welches ebenfalls im Gouvernement Jekaterinoslaw aber im District Paulowgrad gefunden worden sein soll, wahrscheinlich von Bachmut stamme und der Stein von Paulowgrad noch zu suchen sei.

Untersuchung einzelner Meteoriten.

Die Beschreibung eines Meteoreisens, über welches Haidinger in der Sitzung der Wiener Academie vom 24. Juli 1862 berichtet hat, und welches 1854 am rechten Ufer der Wolga im District Zarizin, Gouv. Saratow in Rufsland (dreifsig deutsche Meilen von Sarepta) gefunden wurde, giebt auch F. A. Genth (1).

Wie Wöhler (2) in dem Meteoriten von Bokkefeld im Capland, fand auch Roscoe (3) organische, dem Könleinit ähnliche Substanzen und freien, mit Schwefelkohlenstoff susziehbaren Schwefel im Meteoriten von Alais.

In Amerika gefallene.

Ch. T. Jackson (4) beschreibt eine Ihm von John B. Hoffmann irrthümlich als eine natürliche Silberlegirung zugesandte Meteoreisenmasse, welche im Territorium der Dakota-Indianer auf der Oberfläche gefunden worden ist. Das von einer etwa 100 Pfund schweren Masse abgeschlagene Stück, welches Ihm zur Untersuchung vorlag, wog zehn Pfund und zehn Unzen; polirt erschien es silberartig und liefs sich bis auf eine stahlähnliche Kruste leicht sägen und feilen. Angeätzt zeigte es keine Widmannstätten'schen Figuren, sondern nur Andeutungen einer schaligen Structur. Gegen Salpetersäure verhielt es sich passiv. Steinige Antheile konnten nicht beobachtet werden. Die Analyse ergab bei zwei Proben :

(1) Sill. Am. J. [2] XXXVI, 160. — (2) Vgl. Jahresber. f. 1860, 849. — (3) Phil. Mag. [4] XXV, 319 aus Proceedings of the Literary and Philosophical Soc. of Manchester, Febr. 24, 1863; Chem. Centr. 1863, 718. — (4) Sill. Am. J. [2] XXXVI, 259; Bull. soc. chim. VI, 189; Chem. Centr. 1864, 384; J. pr. Chem. XCII, 240.

Untersuchung einzelner Meteoriten. In Amerika gefallene.

	Fe	Ni	Sn	P	Co	Cr	Cl	C	Summe
a.	91,735	6,532	0,068	0,010	Spur	Spur	0,000	0,000	98,340
b.	91,735	7,080	0,063	0,010	Spur	Spur	0,000	0,000	98,888.

Das spec. Gew. wurde = 7,952 gefunden.

Ueber dieselbe Meteoreisenmasse berichtet auf Grund von Jackson's Mittheilungen auch Haidinger (1).

Brush (2) hat das Meteoreisen von Tucson, Arizona, chemisch untersucht. Mit der Loupe betrachtet erscheint das Eisen von kleinen Höhlungen, die mit einem Silicat ausgefüllt sind, punktirt. Das spec. Gew. ist = 7,29. Das nicht passive Eisen (3) in Säure gelöst hinterläfst einen Rückstand, welcher unter dem Mikroscop beobachtet aus Schreibersit und einem, in rundlichen Körnern auftretenden, milchweifsen, durchscheinenden und theilweise farblosen, durchsichtigen Minerale bestand, welches nach seinem Löthrohrverhalten Olivin zu sein schien.

Die Zusammensetzung des Meteoriten ist :

Fe	Ni	Co	Cu	P	SiO_3	FeO*)	CaO	MgO	Cl, S, Cr	Summe
81,56	9,17	0,44	0,08	0,49	3,63	0,12	1,16	2,43	Spuren	99,08.

*) Mit einer Spur von Al_2O_3.

Der unlösliche Rückstand betrug 0,1855 Grm. von 4,3767 angewandter Substanz = 4,24 pC. und enthielt 0,159 Grm. SiO_3, 0,0054 FeO, 0,0028 CaO und 0,0168 MgO mit Spuren von Al_2O_3, nachdem aller Schreibersit entfernt worden war.

Haidinger (4) beschreibt ein Ihm von J. D. Whitney zugesandtes Stück Meteoreisen desselben Fundortes und giebt dazu Abdrücke der polirten und geätzten Schnittflächen.

(1) Pogg. Ann. CXIX, 642; Jahrb. Min. 1864, 71. — (2) Sill. Am. J. [2] XXXVI, 152 aus Bd. III der Proceedings of the California Academy of Natural Sciences. — (3) Es bedeckte sich in einer Kupfervitriollösung mit metallischem Kupfer. — (4) Wien. Acad. Ber. XLVIII (2. Abth.), 301.

Untersuchung einzelner Meteoriten. In Amerika gefallene.

H. Wichelhaus (1) untersuchte das Meteoreisen von der Hacienda St. Rosa in Mexico, welches wegen seines Mangels an Widmannstätten'schen Figuren und seines Auftretens in individualisirten, an der hexaëdrischen Spaltbarkeit kenntlichen Massen dem von Braunau und Claiborn ähnlich (2) ist. Es wurde als positiver Pol (einem als negativen Pol dienenden Platinblech gegenüber) einer electrischen Kette in mäſsig starker Salzsäure gelöst. Der in Salzsäure unlösliche Rückstand von 1,262 pC. wurde von Salpeter-Salzsäure angegriffen und als Phosphornickeleisen angesehen. Es wurde gefunden a. in der Lösung, b. im Rückstand; aufs Ganze berechnet :

	Fe	Ni	Co	P	Summe
a.	95,540	2,902	0,532	0,868	99,842
b.	0,532	0,361	0,018	0,178	1,089
					100,931.

G. Rose (3) beschreibt einen Ihm von Domeyko zugesandten Meteoriten von der Sierra de Chaco in Chile als dem von Hainholz (4) sehr ähnlich. Der Stein enthält Nickeleisen, Magnetkies, Olivin und Augit, schwitzt aber keine Eisenchloridtropfen aus. Rose nennt derartige Meteoriten, welche wie diese aus ziemlich gleichen Mengen Metall und Silicaten bestehen, „Mesosiderit."

In Asien gefallene.

Ueber einen am 11. August 1863 zwischen 11 und 12 Uhr Mittags bei der Ortschaft Shythal, wenige engl. Meilen nördlich von der Stadt Dacca (zwischen Ganges und Brahmaputra) in Bengalen gefallenen und gefundenen Meteoriten berichtet Haidinger (5) und giebt nach Stoliczka's Berichten eine kurze Beschreibung des Steins. Dieser wiegt etwas über 5 Pfund, ist gröſstentheils schwarz

(1) Pogg. Ann. CXVIII, 631; J. pr. Chem. XC, 114; Chem. Centr. 1864, 448; Bull. soc. chim. V, 609. — (2) Nach einem Zusatz von G. Rose. Ebendas. 633. — (3) Berl. Acad. Ber. 1863, 30; Jahrb. Min. 1863, 861; Instit. 1863, 278. — (4) Vgl. Jahresber. f. 1857, 730. — (5) Pogg. Ann. CXX, 659; Jahrb. Min. 1864, 236.

Untersuchung einzelner Meteoriten. In Asien gefallene.

überrindet, innen hellgrau mit gröfseren und kleineren helleren Einschlüssen von metallischen Theilen (Eisen und Einfach-Schwefeleisen nach Brennand's vorläufiger Untersuchung) und besitzt eine ausgezeichnete breccienartige Structur.

Nähere, auf den Meteoriten von Parnallee (1) bei Madura in Hindostan bezügliche Mittheilungen sind von Haidinger (2) geliefert. Die chemische Untersuchung dieses Meteoriten wurde unter Wöhler's Leitung nach dessen Methode (3) von E. Pfeiffer (4) ausgeführt. Die bald dunkler, bald heller graue Gesteinsprobe, mit punkt-, streifen- oder netzförmigen braunen, mitunter auch weifsen, glimmerartig flimmernden Stellen auf dem matten, erdigen Bruche, enthielt Meteoreisen und gelbe Körnchen von Schwefeleisen eingesprengt. Sie ergab A. in Chlorkupfer lösliche, B. in Säuren lösliche Bestandtheile mit Einschlufs der löslichen Kieselsäure, C. in Säuren unlösliche Bestandtheile a. mit BaO, CO_2, b. mit HFl aufgeschlossen.

	Fe	Ni	Co	MgO	HO	Summe
A.	5,084	0,904	0,060	1,956	0,684	8,688.

	P	S	Fe	FeO	NiO	CoO	MgO	MnO	CaO	Al_2O_3	SiO_2	Summe
B.	0,100	2,712	4,746	11,205	0,724	0,140	13,268	0,128	0,336	1,096	17,656	51,111*)

	SiO_2	Al_2O_3	FeO	MnO	MgO	CaO	NaO	KO	CoO,NiO	Summe
C. a.†)	21,752	1,477	4,078	0,412	7,595	0,224	1,907	0,547	0,224	39,200
b.	—	1,087	4,246	0,222	8,466	0,327	1,441	0,445	0,249	

*) mit Spuren von Cu, Zn. — †) mit Spuren von Chromeisenstein.

Als nähere Bestandtheile wurden daraus berechnet: metallisches Meteoreisen 6,048 pC., dasselbe oxydirt 4,241, Einfach-Schwefeleisen (5) 7,458, Phosphor (6) 0,100, lös-

(1) Vgl. Jahresber. f. 1861, 1122. — (2) Wien. Acad. Ber. XLVII (2. Abth.), 420 u. 460; Arch. Pharm. CXVIII, 51, 58 u. 63; Instit. 1863, 295; Chem. Centr. 1864, 398. — (3) Vgl. Jahresber. f. 1862, 830 Anmerk. — (4) Wien. Acad. Ber. XLVII (2. Abth.), 460. — (5) Entwickelte mit HCl leicht HS, ohne Schwefel abzuscheiden; aufserdem stimmte die als SO_3 bestimmte Schwefelmenge mit der als HS bestimmten überein. — (6) Wurde nicht als Schreibersit berechnet, weil er nicht beobachtet werden konnte und seine Zusammensetzung willkürlich hätte angenommen werden müssen.

liches Silicat (Olivin) 39,501, unlösliches Silicat (Labrador?) 39,784.

Ueber das Verhalten von gewissen Meteoreisenmassen (Arva und Cosby) gegen verdünnte und concentrirtere Säuren, sowie über einige Eigenschaften der dabei verbleibenden phosphorhaltigen Rückstände hat Reinhold v. Reichenbach (1) Betrachtungen angestellt. Man erhält nach Ihm aus beiden genannten Eisenarten unter Anwendung sehr verdünnter Säure in der Kälte 10 pC. eines grauschwarzen, im Sonnenlichte flimmernden Rückstandes, welcher 1 pC. Phosphor enthält; mit stärkeren Säuren werden jene 10 pC. auf 2 reducirt, welche 5 pC. Phosphor enthalten, und die von Rammelsberg als Schreibersit bezeichnete Verbindung von Phosphor, Eisen und Nickel ist. Diese soll sich nach Jahren auch in kalter concentrirter Salzsäure lösen.

Untersuchung einzelner Meteoriten. Einzelne Bestandtheile.

Ein Gemenge von 8 Grm. Eisenoxyd, 3,7 Grm. Nickeloxydul, 10,1 Grm. phosphors. Natron, 6 Grm. Kieselsäure und 2 Grm. Kohle in einem Kohlentiegel der Weifsgluth einige Zeit ausgesetzt, gab bei von Faye (2) angestellten Versuchen einen schwarzen Flufs, einen metallischen Regulus von Nickel und Eisen und eine Kruste zwischen ersteren beiden, welche aus metallisch glänzenden gelblichen Blättchen bestand, die sich wie Schreibersit verhielten.

(Künstlicher Schreibersit.)

P. A. Kesselmeyer (3) theilt mit, dafs ein in den „Unterhaltungen aus dem Gebiete der Astronomie, Geologie und Meteorologie von E. Heis" 1857, 392 notirter Meteoritenfall, welcher sich zwei Meilen von Königsberg am 26. Novbr. 1857 ereignet haben soll, nach von Elditt und J. Schumann gegebener Auskunft darüber zu streichen sei, indem ein von Schumann an Ort und Stelle geprüf-

Vermeintliche Meteoriten.

(1) Pogg. Ann. CXIX, 172. — (2) Compt. rend. LVII, 801; Chem. Centr. 1864, 802. — (3) Pogg. Ann. CXX, 506.

Vermeintliche Meteoriten.

tes Gesteinsfragment sich als gewöhnlicher Granit erwies. Ebenso sei ein von einem Fischer im Jahre 1854 auf der curischen Nehrung gefundener vermeintlicher Meteorstein nach Rammelsberg's Untersuchung eine Eisenschlacke; der am 27. März 1863 nach den „Dresdener Nachrichten" auf dem Rittergute Wilmsdorf bei Dresden gefallen sein sollende Meteorit (1) beruhe auf müssiger Erfindung.

Bezüglich des im „Meteorologischen Jahrbuche von Canonicus Stark 1836, S. 45 beschriebenen Meteoritenfalls vom 8. December 1826, welcher sich bei Zuz im Ober-Engadin zugetragen haben soll, bemerkt Kesselmeyer, dafs der Fall selbst nicht unwahrscheinlich sei, dafs aber die Beschreibung der aufgenommenen Masse die Echtheit dieser unwahrscheinlich mache.

(1) Vgl. auch Dresdener Journal, 5. April 1863, Mittheilung von Geinitz über denselben.



Litteratur - Nachträge.

Die Untersuchung von		findet sich auch
Graham	S. 5	Chem. Soc. J. [2] II, 368; Ann. Ch. Pharm. CXXXI, 147; Instit. 1864, 151; Ann. ch. phys. [4] II, 457.
Graham	„ 19	Chem. Soc. J. [2] II, 334; Ann. Ch. Pharm. CXXXI, 1; Ann. ch. phys. [4] II, 107; im Ausz. Chem. Centr. 1864, 374.
Deville u. Troost	„ 26 unter (6)	Pogg. Ann. CXXII, 331.
Pape	„ 46	im Ausz. J. pr. Chem. XCI, 335.
Berthelot u. Maumené	„ 60, 61	J. pr. Chem. XCII, 294.
Sorby	„ 94	N. Arch. phys. nat. XX, 43.
Bunsen u. Roscoe	„ 102	ausführlicher Pogg. Ann. CXVII, 529.
Meifsner	„ 126	im Ausz. Chem. Centr. 1864, 673; Chem. News X, 1, 13, 49, 73, 97; Sill. Am. J. [2] XXXVII, 325; XXXVIII, 18.
v. Babo	„ 131	im Ausz. Chem. Centr. 1864, 680.
v. Babo u. Claus	„ 137	„ „ Chem. Centr. 1864, 689.
Soret	„ 138	„ „ Chem. Centr. 1864, 692.
Houzeau	„ 140	„ „ Chem. Centr. 1864, 698.
Osann	„ 143	„ „ J. pr. Chem. XCII, 20; Chem. Centr. 1864, 781.
Buignet u. Bussy	„ 151	vollständig Vierteljahrsschr. pr. Pharm. XIII, 350; im Ausz. Chem. Centr. 1864, 598.
Blondlot	„ 152	Zeitschr. Chem. Pharm. 1864, 367; Dingl. pol. J. CLXXII, 457; im Ausz. Chem. Centr. 1864, 601.
Buchner	„ 152	Dingl. pol. J. CLXXII, 454; Bull. soc. chim. [2] II, 45; im Ausz. Chem. Centr. 1864, 600.
Kämmerer	„ 154	Chem. Centr. 1864, 480.
Reichardt	„ 171	Arch. Pharm. [2] CXIX, 9.
Brodie	„ 182	im Ausz. Chem. Centr. 1864, 711; Ann. ch. phys. [4] II, 461.
Delafontaine	„ 197	Ann. Ch. Pharm. CXXXI, 100.
Delafontaine	„ 201	Ann. Ch. Pharm. CXXXI, 368.
Wöhler	„ 203	J. pr. Chem. XCII, 362.
Hautefeuille	„ 212	J. pr. Chem. XCII, 367.
Crookes	„ 246	J. pr. Chem. XCII, 272; Dingl. pol. J. CLXXII, 444.
Wolcott Gibbs	„ 290	im Ausz. Bull. soc. chim. [2] II, 88.
Pönsgen	„ 310	„ „ J. pr. Chem. XCII, 443; Chem. Centr. 1864, 760.
Brodie	„ 315	ausführlich Chem. Soc. J. [2] II, 266; im Ausz. Chem. Centr. 1864, 772.
Gal	„ 321 unter (3)	J. pr. Chem. XCII, 326.

Die Untersuchung von		findet sich auch
Berthelot u. Péan de Saint Gilles	S. 326	J. pr. Chem. XCII, 255.
Church	„ 337	im Ausz. Chem. Centr. 1864, 785.
Wilbrand u. Beilstein	„ 341	„ „ J. pr. Chem. XCII, 342; Chem. Centr. 1864, 650.
Strecker	„ 345	„ „ Chem. Centr. 1864, 609; Phil. Mag. [4] XXVII, 501; Ann. ch. phys. [4] II, 488.
Beilstein u. Kellner	„ 349	„ „ J. pr. Chem. XCII, 345.
Schmitt	„ 351	„ „ J. pr. Chem. XCII, 347; Zeitschr. Chem. Pharm. 1864, 557.
Simpson	„ 357	„ „ Chem. Centr. 1864, 771.
Heintz	„ 368	„ „ Bull. soc. chim. [2] II, 148.
Debus	„ 375	„ „ J. pr. Chem. XCII, 308.
Cloëz	„ 389	„ „ J. pr. Chem. XCII, 331.
Calvert	„ 389	„ „ J. pr. Chem. XCII, 330.
Kraut u. van Delden	„ 389	vollständig Arch. Pharm. [2] CXIX, 73; im Ausz. Chem. Centr. 1864, 762.
Schwanert	„ 395	im Ausz. Bull. soc. chim. [2] II, 52.
Stahlschmidt	„ 403	„ „ Chem. Centr. 1864, 577.
Debus	„ 406	„ „ J. pr. Chem. XCII, 306.
Béchamp	„ 414	„ „ J. pr. Chem. XCII, 406.
Perkin	„ 420	vollständiger Ann. Ch. Pharm. CXXXI, 201.
Williams	„ 429	im Ausz. J. pr. Chem. XCII, 304.
Perkin u. Church	„ 431	„ „ J. pr. Chem. XCII, 334.
Wertheim	„ 435	„ „ Bull. soc. chim. [2] II, 57.
Wertheim	„ 437	„ „ Bull. soc. chim. [2] II, 58.
Stenhouse	„ 443	„ „ Chem. Centr. 1864, 593.
Matthiessen u. Foster	„ 445	„ „ J. pr. Chem. XCII, 310.
Kraut	„ 448	„ „ J. pr. Chem. XCII, 340.
Pfeiffer	„ 449	„ „ J. pr. Chem. XCII, 339.
Husemann u. Marmé	„ 456	„ „ Chem. Centr. 1864, 778.
Friedel u. Crafts	„ 466	„ „ J. pr. Chem. XCII, 321.
Friedel u. Crafts	„ 467	„ „ J. pr. Chem. XCII, 324.
De Luynes	„ 504	„ „ J. pr. Chem. XCII, 409.
Erlenmeyer u. Wanklyn	„ 522	vollständig Ann. ch. phys. [4] II, 380.
Oppenheim	„ 541	im Ausz. J. pr. Chem. XCII, 445.
Stenhouse	„ 574	vollständig J. pr. Chem. XCII, 350.
Ville	„ 609	„ Instit. 1863, 274; Chem. News VIII, 195.
Moreau	„ 642	im Ausz. Bull. soc. chim. [2] II, 64; Chem. Centr. 1864, 609.
Berthelot u. Fleurieu	„ 710	im Ausz. J. pr. Chem. XCII, 438.
Bischof	„ 750	„ „ J. pr. Chem. XCI, 19; Chem. Centr. 1864, 532; Bull. soc. chim. [2] I, 288.

Autorenregister.





Sachregister.

Anal.	bedeutet	Analyse.	Pseudom.	bedeutet	Pseudomorphose.
Anw.	"	Anwendung.	Schmelzp.	"	Schmelzpunkt.
Atomw.	"	Atomwärme.	Siedep.	"	Siedepunkt.
Best.	"	Bestimmung.	Spannkr.	"	Spannkraft.
Bild.	"	Bildung.	sp. G.	"	specifisches Gewicht.
Const.	"	Constitution.	sp. W.	"	specifische Wärme.
Darst.	"	Darstellung.	Umwandl.	"	Umwandlung.
Einw.	"	Einwirkung.	Verb.	"	Verbindung.
Erk.	"	Erkennung.	Verh.	"	Verhalten.
Krystallf.	"	Krystallform.	Vork.	"	Vorkommen.
lat. Dampfw.	"	latente Dampfwärme.	Zers.	"	Zersetzung.
lat. Schmelzw.	"	latente Schmelzwärme.	Zus.	"	Zusammensetzung.
Lösl.	"	Löslichkeit.			

Nicht alle im Jahresbericht beschriebenen Salze, Aether u. a. sind in diesem Register aufgezählt. Die einzeln aufgezählten Salze stehen im Allgemeinen unter dem Namen der Säure oder des Salzbilders.



Berichtigungen.

Seite 3, *Zeile* 2 von unten *lies* Hetermorphie *statt* Heteromerie.
„ 26, „ 1 von unten *lies* Instit. 1863, 393 *statt* Instit. 1863, 193.
„ 60, „ 5 von oben *lies* M. Berthelot *statt* H. Berthelot.
„ 102, „ 8 von oben *lies* der sechsten in der Reihe *statt* der fünften in der Reihe.
„ 574, „ 8 von unten *lies* Bull. soc. chim. [2] II, 60 *statt* Bull. soc. chim. VI. 60.
„ 703, „ 2 von unten *lies* Chem. News VIII, 177 *statt* Chem. News VIII, 171.
„ 916, „ 26 von oben *lies* Berthelot (M.) *statt* Berthelot (H.)

Druck von Wilhelm Keller in Giefsen.



